

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE NA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BENTONITA SÓDICA PARA OBTENÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA

VIVIANE GOBEL MARQUES¹; ALESSANDRA BUSS TESSARO²; GIAN FRANCESCO DOS REIS PAGANOTTO³; OSCAR GIORDANI PANIZ⁴; ANTÔNIO SHIGUEAKI TAKIMI⁵; MARGARETE REGINA FREITAS GONÇALVES⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – vivianegobelmarques@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – alessandrabuss@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – gianpaganotto@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – oscar.paniz@hotmail.com

⁵Universidade Federal do Rio Grande do Sul – antonio.takimi@gmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – margareterfg@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As argilas são materiais naturais que possuem propriedades como inchamento, adsorção, plasticidade, entre outras, que lhe conferem várias aplicações, tais como espessantes, adsorvente de poluentes orgânicos, componente na produção de nanocompósito polimérico, etc. Visando aumentar sua aplicabilidade e agregar valor a este recurso natural, as argilas podem sofrer alterações através de um ajuste de suas propriedades físico-químicas. Uma das formas de modificar as argilas é através da organofilização, um processo que altera sua condição natural de hidrofílica para organofílica, sendo as argilas bentoníticas muito utilizadas para este fim (NETO; NETO, 2009; PAIVA, 2008).

As bentonitas, compostas essencialmente pelo argilomineral montmorilonita (entre 60 e 95%) do grupo das esmectitas, são as argilas mais comumente utilizadas para a síntese de argilas organofílicas. Isto se deve às pequenas dimensões dos cristais, à alta capacidade de troca de cátions e à capacidade de inchamento em água desses argilominerais que fazem com que as reações de intercalação sejam rápidas e com 100% de eficiência de troca. Contudo, a bentonita na sua forma sódica é a que melhor permite a troca de moléculas de água e de cátions inorgânicos intercalados entre as camadas 2:1 da esmectita (MARTINS et. al., 2007; PAIVA et al., 2008; RODRIGUES, 2009; SOUZA SANTOS, 1992).

Nos argilominerais, os cátions dentro dos canais das estruturas cristalinas, existentes entre as camadas e fixados na superfície, podem ser trocados em uma reação química por cátions presentes em solução aquosa, sem que ocorra modificação da sua estrutura cristalina. A capacidade da argila em trocar seus cátions pode ser quantificada por uma propriedade chamada capacidade de troca catiônica (CTC) expressa em meq por 100 g de argila. Em esmectitas, esta propriedade é resultado de um desequilíbrio de cargas gerado, principalmente, por substituições isomórficas da camada tetraédrica (NETO; NETO, 2009; SOUZA SANTOS, 1992).

A modificação superficial química das argilas pela organofilização consiste na inserção de moléculas orgânicas em sua estrutura transformando-a de hidrofílica para hidrofóbica através de uma expansão entre os planos d(001) da argila, obtendo-se as chamadas argilas organofílicas (MITTAL, 2014; NETO; NETO, 2009; PAIVA et. al., 2008).

Considerando-se a importância das características das argilas organofílicas, no presente trabalho estuda-se a sua obtenção a partir da modificação superficial

por reação de troca catiônica de uma argila bentonítica comercial naturalmente sódica, variando-se a concentração de surfactante. Busca-se verificar a influência da variação deste parâmetro processual na distância interplanar da argila. Os resultados aqui apresentados fazem parte do projeto da dissertação intitulada Modificação Superficial de Bentonita Sódica para Obtenção de Nanoargila Organofílica em desenvolvimento no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPel.

2. METODOLOGIA

A argila utilizada neste trabalho foi uma bentonita sódica, a qual foi obtida comercialmente através da empresa Buschle & Lepper S.A. Para o desenvolvimento do trabalho, a bentonita foi seca em estufa a 100°C por 24 horas e em seguida peneirada em peneira ABNT nº325 (0,044 mm).

Foi utilizado como surfactante Praepagen WB® (cloreto de diesteril dimetil amônio), fornecido pela empresa Clariant na forma pastosa, em solução de isopropanol, o qual foi seco a temperatura ambiente. Sua concentração utilizada para organofilização foi de 100%, 150% e 200% da CTC da argila.

A determinação da capacidade de troca catiônica da argila bentonítica foi realizada pelo método do azul de metíleno, segundo a norma ASTM C837-09.

A modificação superficial da argila bentonítica foi realizada pelo método de reação de troca catiônica, seguindo uma adaptação da metodologia relatada por SOUZA SANTOS (1992) e RODRIGUES (2009). A síntese da argila organofílica consiste em adicionar bentonita aos poucos em água destilada formando uma dispersão 5%, com agitação mecânica constante e mantida por mais 20 minutos após o término da adição, para que ocorra a delaminação da argila. Posteriormente, é adicionado o surfactante na dispersão, sendo que a quantidade do mesmo a se ligar à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de catiônica da argila. Logo, foi adicionada uma solução com concentração de 1g/mL (em água destilada), do surfactante com massa equivalente a 100%, 150% e 200% da CTC da argila, e mantida a agitação mecânica por tempos variados de 20 minutos, 60 minutos e 120 minutos. Concluída a dispersão, a mistura é mantida em repouso por 24 horas para ser atingido o equilíbrio e, então, é filtrada em funil de Büchner acoplado a uma bomba de vácuo, lavando os sólidos retidos no filtro com água destilada durante a filtração para remoção do surfactante em excesso. Em seguida o sólido retido é transferido para um bêquer e seco em estufa a 60°C por 24 horas. O aglomerado seco formado é moído com auxílio de almofariz e o sólido peneirado em peneira mesh 325 (abertura de poros de 0,044 mm).

Nas argilas organofílicas obtidas e na bentonita natural foram realizados ensaios de Difração de Raios X (DRX) em um Difratômetro de Raios X D8 Advance, marca Bruker, velocidade de varredura de 2°/min, varredura angular (2θ) de 1 a 20°, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e radiação Cu K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da FURG, Rio Grande, RS. Também foi realizada análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com leituras na faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 750 cm^{-1} , em 10 varreduras e com resolução de 4 cm^{-1} , no laboratório do CDC-Bio (Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais) da UFPel, Pelotas, RS,. A distribuição granulométrica das partículas foi realizada utilizando-se um granulômetro por difração a laser, Cilas 1064, no laboratório II da Engenharia de Materiais da UFPel, Pelotas, RS, seguindo a metodologia relatada

por Ferreira (2005). Para a observação da organofilização da argila foi realizado o Teste de Inchamento de Foster em água, seguindo a metodologia descrita por FOSTER (1953).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da CTC para a bentonita natural foi de 135,00meq/100g de argila, valor este característico da faixa das esmectitas (80 a 150meq/100g de argila) (SOUZA SANTOS; 1989).

Os difratogramas da bentonita natural e das amostras organofilizadas são apresentados nas Figuras 1a e 1b, onde RTC 1, RTC 2 e RTC 3 correspondem a organofilização utilizando surfactante a 100% da CTC, 150% da CTC e a 200% da CTC, respectivamente. Pode-se observar que o pico referente à fase de esmectita é deslocado para a esquerda quando ocorre a organofilização, indicando aumento da distância interplanar basal das argilas. É possível perceber picos com maiores intensidades quando a argila foi modificada com a concentração de 150% da CTC, indicando que nesta concentração a intercalação de surfactante foi mais efetiva.

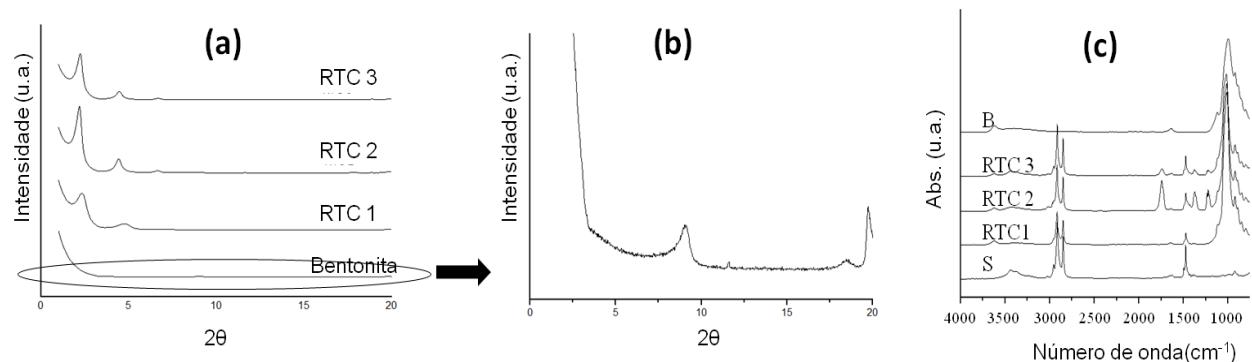


Figura 1: Difratograma de raios-X da bentonita natural e das argilas organofílicas (a); ampliação do difratograma da bentonita natural (b); Espectros de Infravermelho do surfactante, da bentonita natural e das argilas organofílicas obtidas (c).

A figura 1c apresenta os espectros de FTIR do surfactante (S) das amostras de argilas organofílicas RTC1, RTC2 e RTC3 e da argila bentonita natural (B). Observa-se nas bandas dos espectros características das ligações SiO e das camadas octaédricas da argila, na região abaixo de 1000 cm⁻¹. Também identifica-se o aparecimento de novas bandas nas amostras de bentonita organofílica, características do sal alquilamônio utilizado nas regiões de 2920 e 2850 cm⁻¹ e, em aproximadamente 1470 cm⁻¹, a presença de bandas referentes à deformação angular assimétrica de grupos (CH₃)₄N⁺, o que indica a efetiva incorporação do sal nos espaços interlamelares das argilas.

Os resultados da distribuição granulométrica das argilas estão apresentados resumidamente na Tabela 1, onde percebe-se um aumento no tamanho de partículas proporcional a concentração de surfactante utilizada.

Tabela 1: Distribuição granulométrica da bentonita natural e das argilas organofílicas.

Amostra	Bentonita	RTC 1	RTC 2	RTC 3
D ₁₀ (μm)	1,44	3,83	5,11	5,55
D ₅₀ (μm)	7,38	13,19	15,63	15,92
D ₉₀ (μm)	21,11	34,54	33,22	32,98

O resultado para o Índice de Inchamento de Foster para a bentonita natural foi de 21mL/g de argila. O inchamento é uma consequência da hidratação dos cátions interlamelares das argilas, gerando um acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar e, assim, um aumento na distância interlamelar. As bentonitas sódicas em água podem atingir 20 vezes seu volume inicial, tendo atingido neste caso 13 vezes seu volume inicial. Para as bentonitas organofílicas este teste encontra-se em andamento.

4. CONCLUSÕES

Os resultados até aqui obtidos possibilitam concluir que o processo de organofilização utilizado foi eficiente na modificação da argila bentonítica sódica testada quanto ao aumento da distância interplanar basal. As análises de difração de raios X e de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) indicaram que houve intercalação do surfactante nas camadas da argila bentonita. A melhor concentração de surfactante nesta metodologia foi de 150% da CTC da argila.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM C837-09. **Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay.** Acessado em 03 nov. 2014. Download. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/C837.htm>
- FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo.** 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.
- FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II – Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **American Mineralogist**, v. 38, p. 994-1006, 1953.
- MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: **PDPEIRO**, 4, Campinas, 2007.
- MITTAL, V. **Polymer nanocomposite foams.** Boca Raton: CRC Press, 2014.
- NETO, E. T.; NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008.
- RODRIGUES, A. W. B., 2009. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno.** 2009. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2º edição, 1992, 3v.