

Inchamento de argilas organofílicas em solventes orgânicos

Amanda C. S. Pereira¹, Maiara S. Ferreira¹, Mariana N. Sartori¹, Esperidiana A. B. Moura¹,
Francisco R. Valenzuela Diaz^{2*}

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. L. Prestes 2242,
05508-000 São Paulo, SP, Brasil

²Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e
Materiais. Av. Prof Luciano Gualberto, 380 travessa 3, Cidade Universitária, 05508-970 – São
Paulo, SP, Brasil

*frrvdiaz@usp.br

RESUMO

Desde a primeira metade do século XX as argilas esmectíticas organofílicas vem apresentando diversos usos industriais tais como aditivos reológicos em fluidos para perfuração de poços de petróleo, em tintas e em cosméticos. Recentemente vem apresentando destaque nas pesquisas científicas internacionais e nacionais dado seu alto potencial de uso em áreas estratégicas tais como tratamento e disposição de substâncias tóxicas e como cargas em nanocompósitos argila/polímeros. Neste trabalho quatro amostras de argilas esmectíticas foram organofilizadas usando o sal cloreto de hexadeciltrimetil amônio. As amostras de argila como recebidas foram caracterizadas por DRX. As argilas organofílicas foram caracterizadas por DRX e tiveram medida a sua capacidade de inchamento em querosene, tolueno, gasolina, etanol, óleo mineral e xileno. Obtiveram-se inchamentos iguais ou maiores a 5mL/g de argila em tolueno, gasolina, querosene e xilol, indicando, junto com os dados de DRX a efetiva organofilização das argilas.

Palavras-chave: argila; esmectíticas; organofílicas; inchamento.

ABSTRACT

Since the first half of the twentieth century the organophilic smectite clays has been presenting various industrial uses such as rheological additives for drilling fluids in oil wells, paints and cosmetics. Recently those clays have been showing prominence in international and national scientific research given its high potential for use in strategic areas such as treatment and disposal of toxic substances, and as fillers in clay/polymer nanocomposites. In this study four bentonite samples were organophilized using

hexadecyltrimethyl ammonium chloride salt. The raw samples were characterized by XRD. The organoclays were characterized by XRD and was measured their ability to swell in kerosene, toluene, gasoline, ethanol, mineral oil and xylene. There was obtained swells equal or larger than 5mL / g of clay in toluene, gasoline, kerosene and xylene, indicating, along with the XRD data the effective organophilization of the clays.
Keywords: clay, smectite; organoclays; swelling.

INTRODUÇÃO

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração de silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar. Os principais fundamentos e aspectos tecnológicos sobre as argilas, a definem como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade. São essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também podem ser definidas como uma rocha finamente dividida, constituída por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas. Quimicamente os argilominerais são considerados silicatos de alumínio hidratados, podendo conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa. As bentonitas de Boa Vista, Paraíba, são de origem continental, vulcano sedimentar, (derrames de lavas basálticas) que preencheram lagos e canais. Ao contrário das bentonitas americanas (bacias marítimas) as argilas brasileiras são predominantemente cálcicas, sendo necessário transformá-las em sódicas (como algumas bentonitas americanas, argentinas e alemãs) empregando-se o carbonato de sódio. Em praticamente todos os campos industriais as argilas são utilizadas nos processos de fabricação ou servem como matérias-primas fundamentais ou alternativas para alguns segmentos das indústrias de processamento químico. Também são objeto de estudo da engenharia química, da química e da ciência e tecnologia dos materiais.(1)

Este trabalho tem como objetivo a caracterização de quatro argilas esmectíticas (branca, verde-claro, verde-lodo e chocobofo) do município de Boa Vista-PB, antes e após processo de organofilização com o sal cloreto de hexadeciltrimetil amônio.

EXPERIMENTAL

MATERIAIS

Foram utilizadas quatro amostras de argilas esmectíticas provenientes do estado de Boa Vista – PB. As amostras foram recebidas no estado pulverulento, passando na peneira ABNT n°200 (abertura 0,075 mm):

:

- Argila branca;
- Argila verde-claro;
- Argila verde-lodo;
- Argila chocobofo.

MÉTODOS

Modificação das argilas de hidrofílicas para organofílicas

Foram colocadas 40 g das bentonitas em 1000 mL de água destilada com agitação mecânica a qual continuou por mais 20 min. Após esse período foram adicionados 10,6 mL de Na₂CO₃ e 25,80 mL de sal quaternário de amônio mantendo-se sob agitação mecânica por 20 min. A seguir as dispersões foram filtradas e lavadas a vácuo, para retirada do excesso de sal, com 2000 mL de água destilada e secas em estufa a 60 °C, por um período de tempo determinado pela umidade das argilas e finalmente as argilas modificadas foram moídas em almofariz passados em peneira ABNT n° 200 (abertura = 0,075 mm). Esta etapa foi realizada no laboratório Semi Industrial do Departamento de Engenharia Química da USP de acordo com metodologia desenvolvida por Valenzuela – Díaz (2).

Caracterização

Difração de raios-X (DRX)

As amostras de argilas foram caracterizadas através do método do pó. O aparelho de Raios-X Philips XPERT-MPD pertence ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais – PMT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP. Foi utilizada radiação k- α do cobre, com passo de 1,0° (2 Θ) e tempo por passo de 1 seg.

O teste de inchamento de Foster foi realizado segundo indicações de Valenzuela-Diaz. As medidas do inchamento foram realizadas em querosene, tolueno, xilol, gasolina, álcool etílico e óleo mineral. Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de bentonita organofílica a 30 mL do dispersante a ser estudado. As amostras foram deixadas em repouso por 24 h e então foi efetuada a leitura do inchamento de Foster “sem agitação” (ver Fig. 1). Depois as argilas foram agitadas no líquido, sendo deixado em repouso por mais 24 h e então efetuada a leitura do inchamento de Foster “com agitação”. Valores iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados como “não inchamento”; de 3 a 5 mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8 mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”. Este método mostra a compatibilidade do dispersante estudado com os sais utilizados na preparação das argilas organofílicas. (2)

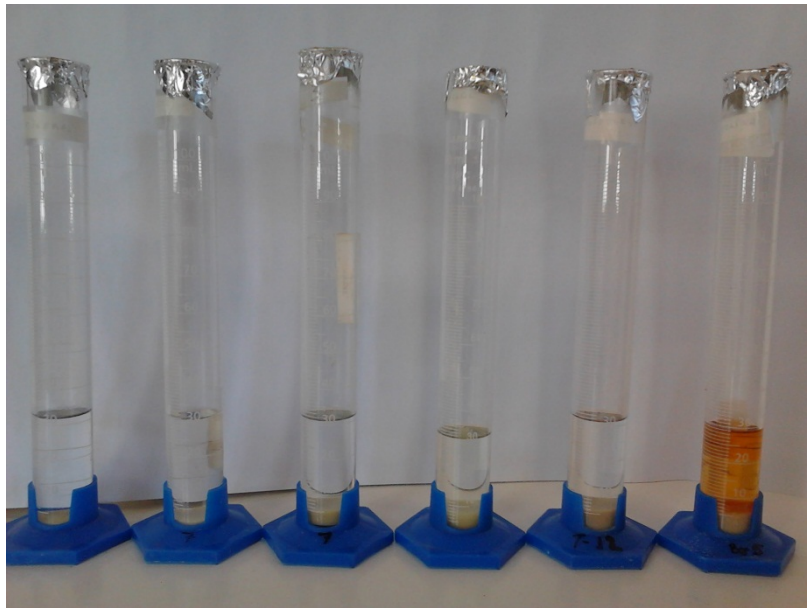


Figura 1.Exemplo de inchamento de Foster (Óleo mineral, álcool etílico, tolueno, xilol, querosene e gasolina) d argila esmectítica organofílica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X

A figura 2 representa a curva de difração de raios X da argila branca não modificada e a figura 3 da argila branca modificada. A figura 4 representa a curva de difração de raios X da chocobofofe não modificada e a figura 3 da argila chocobofofe modificada

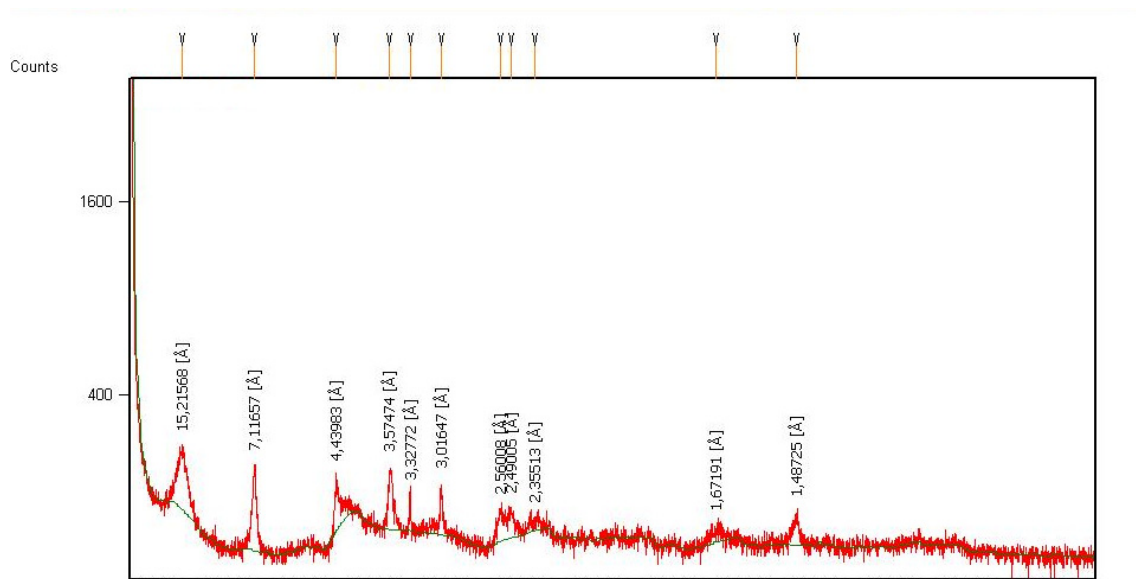


Figura 2. DR-X argila branca não modificada

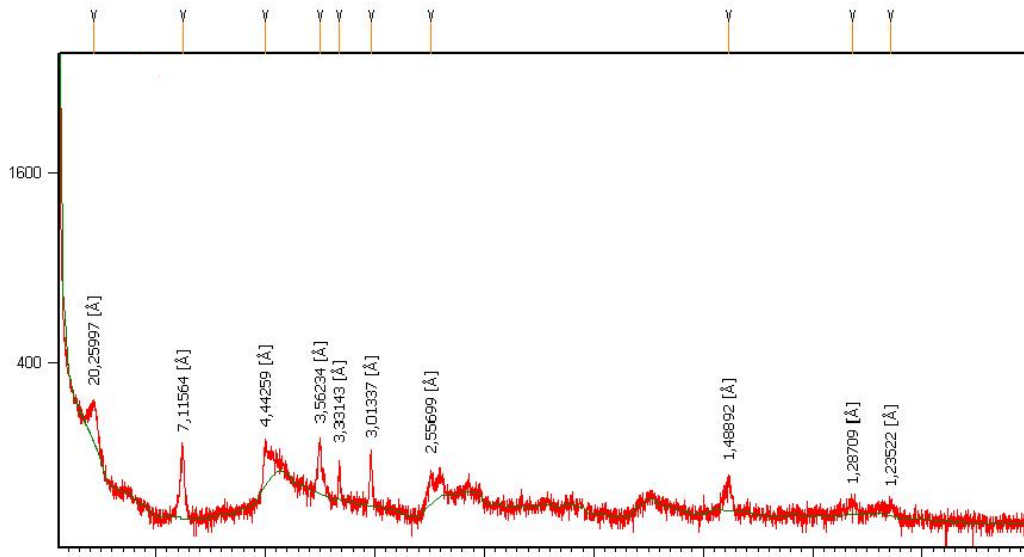


Figura 3. DRX argila branca modificada

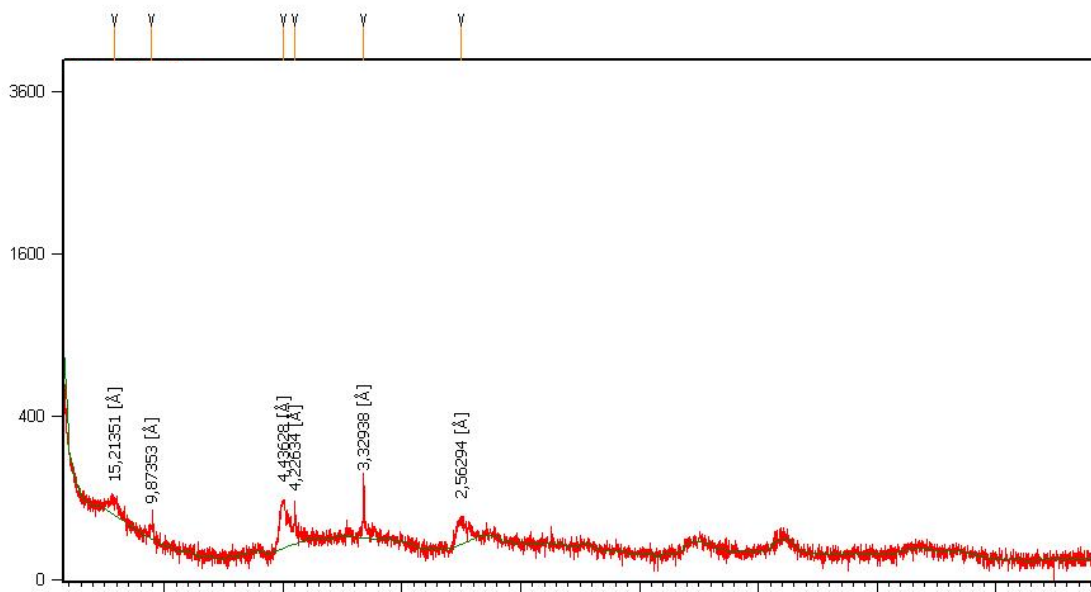


Figura 4. DR-X argila chocobofo não modificada

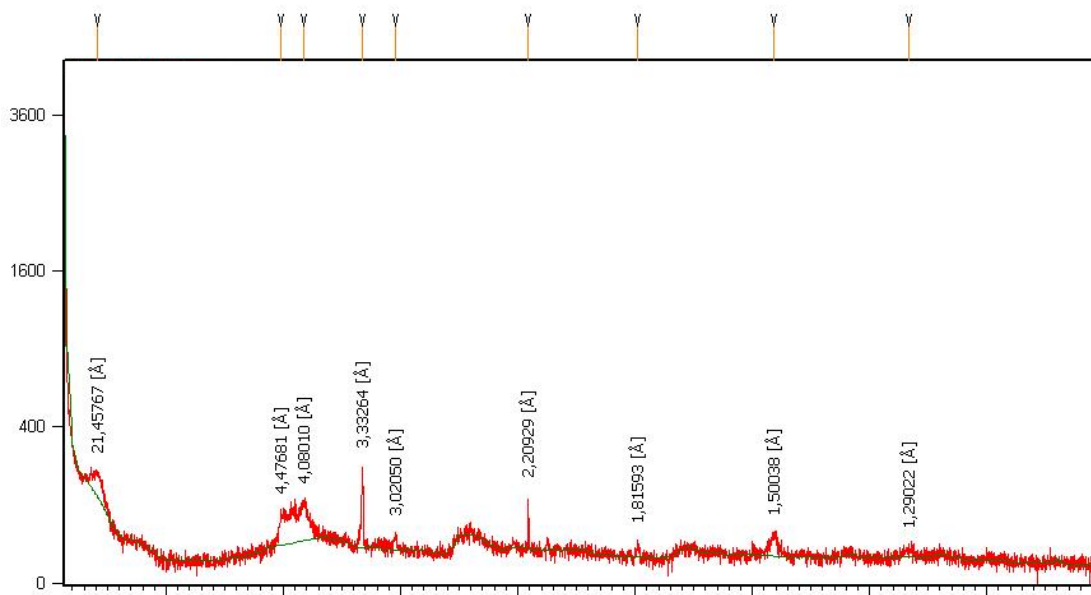


Figura 5. DR-X argila chocobofo modificada

Observa-se na figura 2 que a amostra branca não modificada apresentou pico d_{001} a $15,2\text{Å}$, valor típico de argilominerais esmectíticos hidratados. Observa-se, também a presença de caulinita com pico d_{001} $7,1\text{ Å}$ e de quartzo com pico a $3,3\text{ Å}$. Observa-se na figura 3 que o pico d_{001} ($20,2\text{ Å}$) da amostra branca foi deslocado para um valor maior daquele da amostra não modificada, o que indica que houve efetivamente a intercalação do cátion quaternário de amônio entre as lamelas do argilomineral.

Observa-se na figura 4 que a amostra chocobofo não modificada apresentou pico d_{001} a $15,2\text{Å}$, valor típico de argilominerais esmectíticos hidratados e pico de quartzo a $3,3\text{ Å}$. Não se observou a presença de caulinita. Observa-se na figura 5 que o pico d_{001} ($21,4\text{ Å}$) da amostra chocobofo foi deslocado para um valor maior daquele da amostra não modificada, o que indica que houve efetivamente a intercalação do cátion quaternário de amônio entre as lamelas do argilomineral

As amostras verde clara e verde lodo apresentaram comportamento similar ao da argila branca com pico d_{001} das argilas não modificadas próximo dos 15 Å e o das argilas modificadas próximo dos 20 Å , apresentando também caulinita e quartzo.

Inchamento de Foster

Como pode ser observado na Tabela 1, as argilas tiveram um comportamento diferente de inchamento em cada dispersante.

A argila branca teve um inchamento médio na solução de gasolina, xilol e querosene. A argila verde claro mostrou um inchamento alto na solução de querosene. A argila verde lodo teve um inchamento alto em querosene e xilol, e um inchamento médio em tolueno e gasolina. A argila chocobofe desenvolveu um inchamento alto em gasolina.

Nas soluções de álcool etílico e óleo mineral, as argilas não obtiveram inchamento, com exceção da argila chocobofe em álcool etílico, que apresentou inchamento baixo. De forma geral, não se observaram diferenças significativas entre os inchamentos sem agitação e com agitação.

| | Branca | | Verde Claro | | Verde Lodo | | Chocobofe | |
|----------------|-----------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| | 1ª medida | 2ª medida | 1ª medida | 2ª medida | 1ª medida | 2ª medida | 1ª medida | 2ª medida |
| Querosene | 6 g / mL | 6 g / mL | 6 g / mL | 8,5 g / mL | 8 g / mL | 8 g / mL | 4 g / mL | 4 g / mL |
| Tolueno | 5 g / mL | 5,5 g / mL | 5,5 g / mL | 5,5 g / mL | 6 g / mL | 6 g / mL | 5,5 g / mL | 6 g / mL |
| Xilol | 8 g / mL | 8 g / mL | 5,5 g / mL | 5,5 g / mL | 8 g / mL | 8,5 g / mL | 6 g / mL | 7 g / mL |
| Gasolina | 6 g / mL | 6,5 g / mL | 6 g / mL | 6 g / mL | 6 g / mL | 6,5 g / mL | 9 g / mL | 9 g / mL |
| Álcool etílico | 1 g / mL | 1 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 5 g / mL | 5 g / mL |
| Óleo Mineral | 1 g / mL | 1 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL | 2 g / mL |

Tabela 1. Inchamento de Foster

CONCLUSÃO

As análises de raios X indicaram a composição das argilas estudadas como sendo bentonitas contendo quartzo e podendo conter caulinita. Por meio dos resultados das análises por difração de raios X constatou-se a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre as lamelas dos argilominerais das amostras estudadas. Para as amostras modificadas obtiveram-se inchamentos altos após agitação em querosene com a amostra verde clara, em xilol após agitação com a amostra verde lodo e em gasolina sem e com agitação com a amostra chocobofe. Obtiveram-se inchamentos médios sem e com agitação em tolueno com a amostra verde lodo e com a amostra chocobofe com agitação. Em etanol obtiveram-se inchamentos baixos sem e com agitação com a amostra chocobofe. Não se obtiveram inchamentos em óleo mineral. Esses valores indicam que os materiais modificados obtidos apresentam potencial de uso em setores tais como fluidos de perfuração e controle do meio ambiente pela sorção

de substâncias tóxicas. Se constatou pelos dados apresentados que amostras de bentonitas da mesma região, submetidas ao mesmo processo de organofilização, podem apresentar graus diferentes de inchamento em diversos líquidos orgânicos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C. – *Argilas como catalisadores industriais* - uma revisão – 1º parte - Revista Brasileira de Eng. Química, 11, (2), 35 - 44 1988^a.
2. VALENZUELA DÍAZ, F. R., *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.