

# Obtenção de argila organofílica por adsorção de Cloreto de dodeciltrimetil amônio e caracterização mineralógica

Vanessa de Almeida Rocha

Bolsista PCI, Engenharia Química, UERJ

Isabele Bulhões Aranha

Orientadora, Eng<sup>a</sup> Química, M. Sc.

## Resumo

A Argila Bentonita Chocolate foi caracterizada utilizando-se a difração de Raio-x pelo método do pó e lâmina orientada, de acordo com o princípio da Lei de Bragg. A montmorilonita foi identificada como fase cristalina predominante, subgrupo das esmectitas. Visando a utilização do argilomineral brasileiro, por apresentar alta capacidade de troca catiônica de 106 meq K<sup>+</sup>/100g e área superficial 111,8 m<sup>2</sup>/g, na remediação de ambientes aquáticos contaminados por óleo, foi realizada uma adsorção com sal de amônio quaternário. A caracterização da bentonita organofílica por Espectroscopia de Infravermelho mostrou a presença de picos característico de ligações de amina terciária, e pela Difração de Raio-x observou-se o aumento de espaço interplanar pelo deslocamento do pico 001 da montmorilonita de d 15 Å para 19 Å. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou uma perda de 12,94 % de massa na faixa de temperatura de 150°C a 450° C, região onde se encontra a decomposição do composto orgânico.

## 1. Introdução

A argila Bentonita Chocolate é proveniente de Boa Vista, Campina Grande na Paraíba, Figura1. Os minerais identificados nas amostras de bentonita da região de Boa Vista incluem esmectita, illita, kaolinita, quartzo e feldspato. Um estudo detalhado feito por Souza-Santos (1970), também demonstrou a presença de argilominerais como a montmorilonita, illita, kaolinita, e interestratificados de illita-montmorilonita.



Figura 1. Foto de perfil da Mina Bravo em Campina Grande

Argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos filossilicatos, que constituem a fração predominante coloidal dos solos, sedimentos e rochas. Em geral, estes minerais possuem uma estrutura cristalina bem definida, mas apresentam freqüentemente substituição isomórfica na rede, não permitindo uma

definição única de sua fórmula química. A estrutura dos argilominerais é basicamente composta por camadas constituídas de folhas de sílica e de alumina intercalada. Os filossilicatos, como todos os demais grupos de silicatos, são constituídos por uma unidade estrutural Si-O, que é um tetraedro de coordenação com o Si ao centro e quatro oxigênios em cada um dos vértices do tetraedro.

Na natureza, existe um número muito grande de minerais do grupo dos filossilicatos. Isto é devido às substituições isomórficas dos cátions octaédricos e tetraédricos. Estas substituições podem ocorrer por cátions de menor valência, o que origina desequilíbrios elétricos na rede, gerando carga superficial negativa. Para compensar este desequilíbrio, entram cátions, que podem se situar nos vazios da rede, entre as lamela 1:1, e muito freqüentemente entre as lamelas 2:1, Figura 2. Nas folhas octaédricas pode ocorrer a substituição de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ ; este é o caso da série da esmectitas, cujo o mineral mais representativo é a montmorilonita.

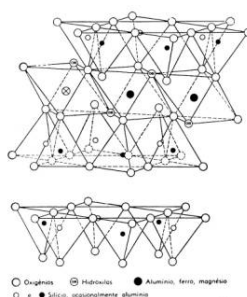


Figura 2. Estrutura Lamelar 2:1 da Montmorilonita.

As esmectitas são uma classe de argilominerais com unidade estrutural tipo 2:1 que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,65 por fórmula unitária e que apresentam inchamento (afastamento das camadas), quando em presença de água. Elas possuem uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta sua principal característica.

Os estudos de interações de substâncias orgânicas com argilas são desenvolvidos desde 1967. No entanto, a partir de 1972, aproximadamente, houve um grande aumento no interesse pelas argilas, impulsionado pela indústria de bentonita, devido às suas propriedades de alta área superficial e sua capacidade de adsorção. Estas propriedades são muito importantes em áreas como de tratamento de água e tratamento de efluentes.

No mecanismo de interação catiônica, os cátions orgânicos são adsorvidos na superfície de argilominerais por meio de troca catiônica. Os cátions adsorvidos passam a neutralizar as cargas elétricas originadas pelas substituições isomórficas que são responsáveis pela capacidade de troca de catiônica dos argilominerais.

Then et al. (1967) estudaram a substituição de montmorilonitas sódicas e cálcicas por vários cátions alquilamônio. Eles concluíram que a afinidade da argila por um cátion iônico está linearmente relacionada ao peso molecular. Portanto, quanto maior o comprimento da cadeia do íon alquilamônio, maior a contribuição das forças físicas para adsorção. Dentro do grupo das amins primárias, secundárias e terciárias, a afinidade dos íons alquilamônio pela argila decresce na série  $R_3NH^+ > R_2H_2^+ > RNH_3^+$ . Estas diferenças são explicadas em termos de tamanho e forma dos íons. Theng et al concluíram que o íon  $Na^+$  é muito mais facilmente trocado por cátions alquilamônio que o  $Ca^{+2}$ .

As amins podem ser encontradas na forma catiônica como os íons alquiamônio correspondentes, os quais podem substituir os cátions inorgânicos que ocupam os sítios de troca na superfície da argila.

Surfactante é um termo genérico para um grupo de substâncias, cujas moléculas contêm um grupo hidrofílico (polar) em uma extremidade e um hidrófobo (apolar) na outra, ligados entre si. Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a sua natureza iônica, como aniônicos, catiônicos e anfóteros. O sal cloreto de dodeciltrimetilamônio é um exemplo de surfactante catiônico assim como o cloreto de dodecilbenzilamônio.

O método de Difração de Raios-x baseia-se na interação de ondas na frequência de raios-x com os planos de repetição sistemático do retículo cristalino. Pela própria definição, portanto, aplica-se apenas a materiais cristalinos. A Lei de Bragg fornece o fundamento do método. A análise termodiferencial consiste na medida da diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, enquanto a análise termogravimétrica consiste na medida da variação de massa, utilizando-se uma microbalança de precisão, ambas quando se submete a amostra a um programa de temperatura.

Na literatura encontram-se numerosos trabalhos voltados para caracterização, modificação e aplicação de argilominerais, no entanto, encontramos poucos trabalhos com os argilominerais brasileiros, em especial da região de Boa Vista. Muitos trabalhos utilizaram a argila Americana de Wyoming que apresenta características distintas das encontradas em solo brasileiro. Portanto, o domínio do conhecimento sobre os argilominerais, em especial a montmorilonita, matéria-prima abundante de baixo custo no Brasil, permitirá agregar valor aos minerais nacionais e pela modificação química resolver problemas como a poluição das águas.

## **2. Metodologia**

A amostra original foi denominada Chocolate Partida. A amostra Chocolate Partida que sofreu fracionamento foi denominada Chocolate Fracionada, já a amostra que sofreu fracionamento e processo de adsorção foi designada Chocolate Fracionada Organofílica e a amostra original que sofreu somente o processo de adsorção foi chamada de Argila organofílica.

Realizou-se a difração de Raios-x da amostra Chocolate Partida, pelo método do pó. Depois de fracionada pelo método da sedimentação, a fração argila foi analisada pelo método da lâmina orientada no equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 2° a 60° 2-theta.

A análise de IV da Chocolate Partida e Chocolate Fracionada Organofílica foi feita com 500 scans/s, resolução de 4cm<sup>-1</sup> e tendo sido misturados 250mg de KBr com 20 mg de amostra e homogeneizado em almofariz e analisada num Espectrofotômetro de Infravermelho, Bomem modelo MB-Series de reflectância difusa.

Os termogramas das amostras Chocolate Fracionada e Chocolate Fracionada Organofílica foram obtidos em um equipamento de análise térmica TGA/DTA simultâneo modelo SDT 2960 TA Instruments, nas seguintes condições de operação: taxa de aquecimento 10°C/min, faixa de temperatura de ambiente a 1000°C/min, atmosfera de nitrogênio e vazão de gás de 100mL/min.

A capacidade de troca catônica da amostra Chocolate Partida foi determinada pelo método do acetato de potássio/acetato de amônio, quantificando-se o cátion  $K^+$  em um Fotômetro de Chama, B262 Micronal.

A adsorção na Chocolate Partida foi feita em dois tubos de polipropileno, nos quais foram colocados 2 g de argila e 40 mL de solução de 20 mM de cloreto de dodeciltrimetil-amônio. Uma das dispersões preparadas foi agitada por meia hora enquanto a outra por oito horas, ambas a velocidade de 100 rpm em um agitador Nova Ética, modelo 109. As amostras foram centrifugadas a 1000 rpm por 20 minutos em uma centrífuga Fanem. Uma parte da amostra foi analisada por difração de Raios-x, pelo método da lâmina orientada, após ser lavada apenas uma vez. A outra fração das amostras foi lavada quatro vezes com água deionizada e foram preparadas outras duas lâminas e caracterizadas por difração de Raio-x. As lâminas preparadas com a Argila Organofílica foram analisadas de  $2^\circ$  a  $60^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 10,0 segundo por passo .

### 3.Resultados e discussão

A montmorilonita e o quartzo são as fases cristalinas identificadas na argila Chocolate Partida, Figura 3. A montmorilonita é identificada como fase predominante da Chocolate Fracionada, Figura 4.

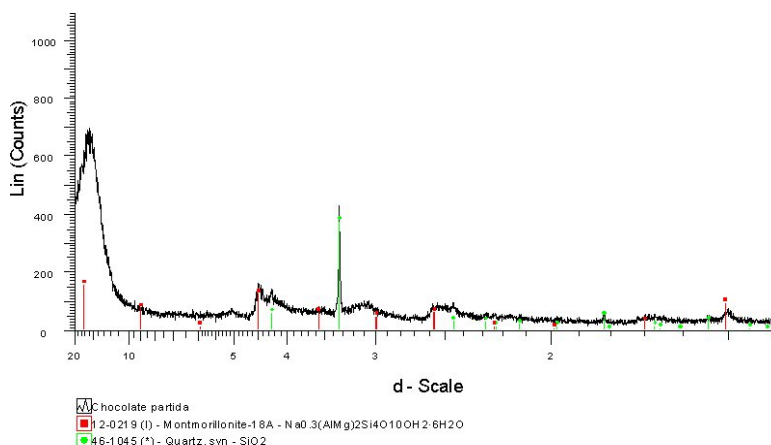


Figura 3. Difratoograma de Raio-x da amostra Chocolate Partida.

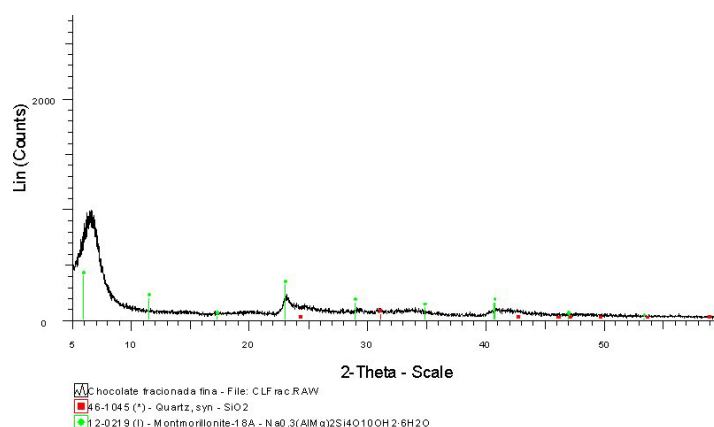


Figura 4. Difratoograma de Raio-x da amostra Chocolate Fracionada.

A caracterização realizada após o processo de adsorção por 30 minutos com apenas uma lavagem da argila apresentou um pico 001 de montmorilonita indefinido de d entre 22 e 50, Figura 5.

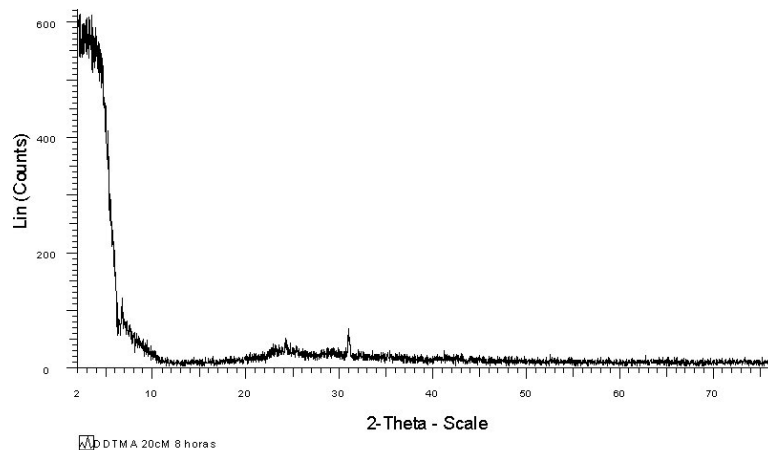


Figura 5. Difratograma de Raio-x da amostra Argila Organofílica

Segundo Boyd & Jaynes (1994) dependendo do tamanho do cátion orgânico e da troca lamelar do mineral, os sítios de troca dos cátions orgânicos podem se apresentar de forma monolamelar, bilamelar, pseudotrilamelar ou complexo parafínico, que leva ao deslocamento excessivo das lamelas pela organização em diagonal das moléculas do sal e pela associação hidrofóbica das cadeias apolares, Figura 6.

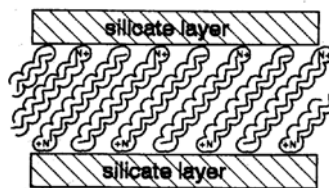


Figura 6. Complexo parafínico

Após a lavagem da amostra agitada por oito horas e outra agitada por meia hora em solução concentrada de cloreto de dodeciltrimetil amônio foi possível verificar o deslocamento do d de 15, inicialmente na amostra bruta, para 19, na Argila Organofílica, para os tempos de agitação de meia hora e oito horas, Figura 7.

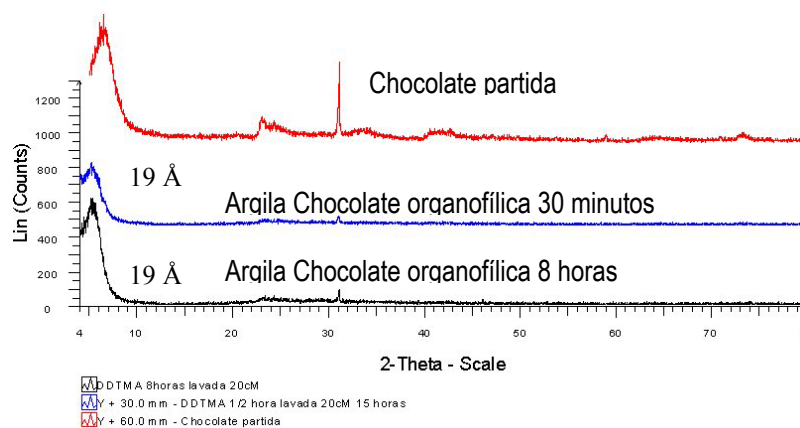


Figura 7. Sobreposição dos difratogramas da amostra Argila Organofílica com tempos de adsorção de meia hora e 8 horas, e da Chocolate Partida

O infravermelho da amostra Chocolate Partida é apresentado na Figura 8. Após a adsorção e secagem, o espectro apresenta picos característicos de ligações de amina quaternária em 2929,99 cm<sup>-1</sup> e 2859,91cm<sup>-1</sup>, Figura 9.

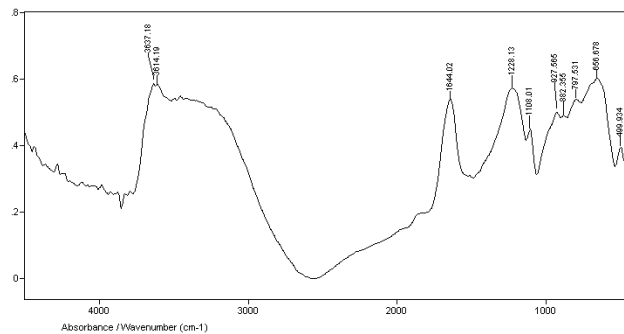


Figura 8. Espectro de infravermelho a amostra Chocolate Partida

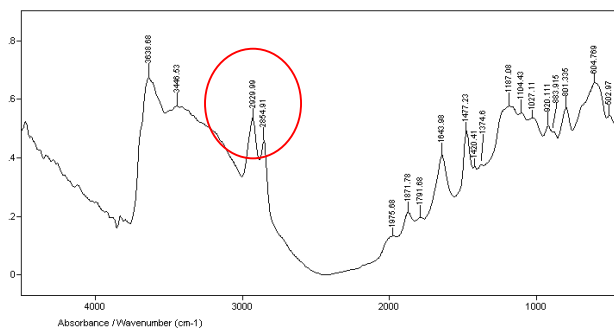


Figura 9. Espectro de infravermelho da amostra Chocolate Fracionada Organofílica

Analisando-se o termograma da amostra Chocolate Fracionada Organofílica é possível verificar que houve perda de 2,74% de massa até 150°C relativa à água adsorvida; 12,94% de 150°C a 450°C, região onde normalmente ocorre a decomposição de matéria orgânica; e 5,66% de 450°C a 750°C referente a perda de hidroxilas da camada octaédrica. Na amostra Chocolate Fracionada, há perda de 8,06% de massa até 150°C relativa à água adsorvida e, somente 5,67% de 150°C a 525°C de hidroxilas da camada octaédrica de 2,37% de massa das hidroxilas da camada tetraédrica expelidas gradualmente até 1000°C.

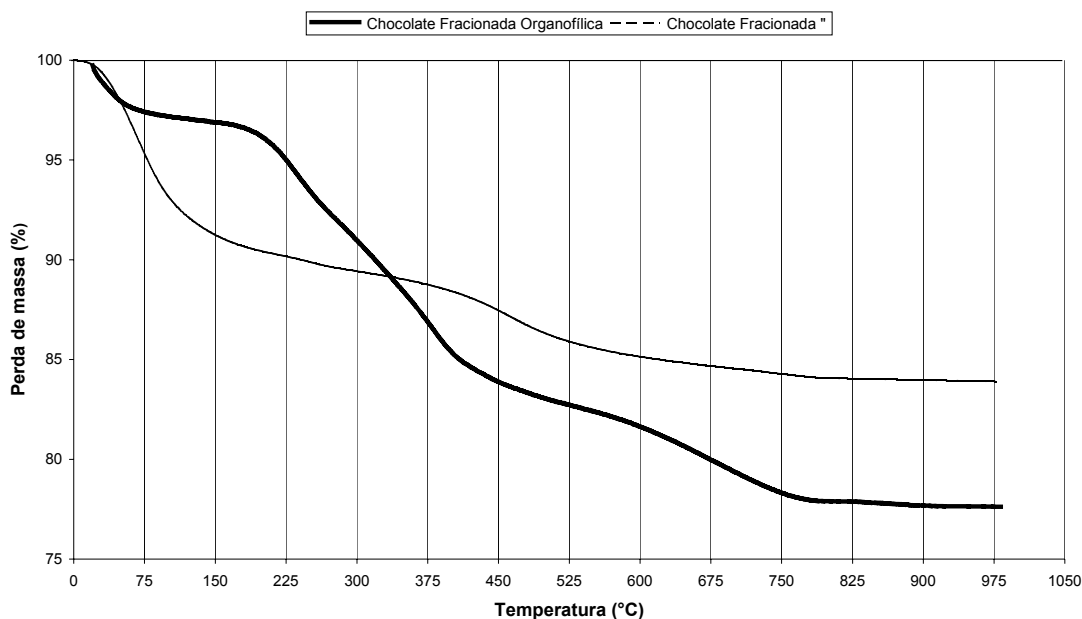


Figura 11. Termograma da amostra Chocolate Bentonita Fracionada organofílica e Chocolate Fracionada

#### 4. Conclusão

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o sal cloreto de dodeciltrimetil amônio é facilmente intercalado na argila Chocolate Partida, sendo desnecessário um tempo de contato e agitação longos, uma vez que tanto em 30 minutos, quanto em 8 horas foi possível verificar o deslocamento do pico principal da montmorilonita e a adsorção ocorre independentemente da argila ser monocatiônica ou não.

#### 5. Seção Agradecimentos

Vanessa Emídio, Leandro Nascimento, Gaspar Barbosa e Antonieta.

#### 6. Referências Bibliográficas

- THENG, B.K.G, The Chemistry of Clay-Organic Reactions, 1 ed. New York, WILLY, J, SONS, 1974, 343p.
- MOORE, D.M., Reynolds, R.C., X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York, 1989. 332p.
- DANA, J.D., Manual de Mineralogia, 1 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1978, 642p.
- BOYD, A.S., JAYNES, F.W. Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals. **Role of Layer charge in Organic contaminant sorption by Organo-clays**, V6, p.48-77, 1994.
- NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER-NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2004, p.55-106
- MARISA, M.B.M, PERES, A.C., Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2004, p.339-402
- ARANHA, I.B., **Interações de Argilas com Substâncias Orgânicas**. 2003. 27p. Seminário de Doutorado - Departamento de Química Orgânica, universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- TODOR, D.N., **Thermal Analysis of Minerals**, 1 ed. England. 1976. 255p