

Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba

(Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba)

R. R. Menezes, M. M. Ávila Júnior, L. N. L. Santana, G. A. Neves, H. C. Ferreira
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970
lisiane@dema.ufcg.edu.br, gelmires@dema.ufcg.edu.br

Resumo

Argilas organofílicas apresentam uma vasta gama de aplicações industriais, desde a indústria do petróleo à farmacêutica e de cosméticos, passando pela retenção de resíduos e produção de nanocompósitos argila-polímeros. Este trabalho tem por objetivo analisar a influência do teor de sais quaternários de amônio na organofilização de argilas bentoníticas. As argilas utilizadas foram caracterizadas através da determinação de sua composição química, distribuição do tamanho de partículas e capacidade de troca de cátions. As argilas organofílicas foram preparadas utilizando dois sais quaternários de amônio: cloreto de alquil benzil amônio (Dodigen) e brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). As argilas organofilizadas foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. Os resultados mostraram que o espaçamento basal aumenta com o aumento na quantidade de sal utilizado para a organofilização e que o comportamento desse aumento depende do sal e da argila utilizados, sendo, linear quando da utilização do sal Dodigen e dependente do tipo da argila quando da utilização do sal Cetremide.

Palavras-chave: argila organofílica, bentonita, sais quaternários de amônio, espaçamento basal.

Abstract

Organoclays are used in a wide range of industrial applications, from the petroleum to the pharmaceutical and cosmetic industry, reaching the waste adsorption applications and production of polymer-clay nanocomposites. This work has as aim study the influence of the amount of quaternary ammonium salts in the organophilization of bentonite clays. The used clays were characterized by chemical composition, particle size distribution and cation exchange capacity determination. The organoclays were prepared using two quaternary ammonium salts: alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride (Dodigen) and cetyl trimethyl ammonium bromide (Cetremide). The organoclays were characterized by X-ray diffraction and IR spectroscopy. The results showed that the interlayer spacing increase with the rise in the amount of salt used for the organophilization, and that this behavior varied according to the salt and clay used, the interlayer spacing increasing behavior is linear when the Dodigen salt was used and varied according to the bentonite clay when the Cetremide salt was used.

Keywords: organoclay, bentonite clay, quaternary ammonium salts, interlayer spacing.

INTRODUÇÃO

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade; quimicamente, são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais [1].

As argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Esses argilominerais são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta [2].

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , principalmente. Esta substituição isomórfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions [3]. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica.

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua

capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. A capacidade de troca catiônica de argilas esmectíticas varia de 80 a 150 meq/100g [4].

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por “bentonitas”. O nome “bentonita” é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência [1]. No Brasil é comum o uso dos termos “bentonita” e “bentonítico” para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou à composição mineralógica. Por outro lado, o importante industrialmente são as propriedades tecnológicas. Por isso, se argilas esmectíticas, de quaisquer origem geológica, apresentarem propriedades tecnológicas iguais ou superiores as de bentonitas naturais, não há objeção em serem chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais aceita de bentonita é que é uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais (naturais) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade [1, 5].

As bentonitas apresentam um amplo uso industrial, sendo utilizadas, como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelletização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, impermeabilizante de barragens, etc. [6].

As esmectitas (bentonitas) contendo o sódio como cátion interlamelar preponderante, são as de maior utilização industrial. Quando estes argilominerais são colocados em águas ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (distância basal (d_{001})). Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica [1]. Argilas bentoníticas contendo o sódio como cátion de troca podem ser modificadas com sais quaternários de amônio para a obtenção de complexos argila-compostos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A argila bentonita sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal.

A preferência quanto ao uso de argilas esmectíticas para a síntese de complexos argila-compostos orgânicos deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais [1].

Em virtude de suas propriedades as argilas organofílicas são utilizadas em uma vasta gama de aplicações industriais; na indústria do petróleo, na fundição de metais, como lubrificantes, nas indústrias de tintas, adesivos, cosméticos,

plásticos (carga), inseticidas, produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos veterinários, fertilizantes, como adsorventes (clarificação de óleos vegetais e minerais), catálise e como meio de adsorção para aplicações ambientais. Devido às afinidades por compostos orgânicos as organofílicas estão sendo largamente estudadas para a adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. As argilas organofílicas podem ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos, tratamentos de efluentes, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros [7-9]. Atualmente, também têm sido muito pesquisadas para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais, os nanocompósitos argila-polímeros [10].

Ao adicionar os sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica [8]. A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios X dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar d_{001} , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0 nm. O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano *ab* do argilomineral [11, 12].

Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero [10, 13, 14]. Os compostos esmectita-sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes [1].

O tipo de sal quaternário utilizado, a quantidade incorporada e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir grande parte das propriedades finais desses materiais. No entanto, frente à importância e vastíssima gama de aplicações desses materiais, uma quantidade relativamente pequena de estudos se detêm à análise da influência do teor de sais utilizado no tratamento de organofilização nas características e comportamento de expansão da argila organofílica obtida. Em geral, utilizam-se teores de sais em proporções em torno de 1:1 com relação a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila [10, 15-21], sendo observado muito poucos trabalhos [22-24] utilizando proporções maiores de sais. O princípio desse comportamento está no fato de acreditar-se que a quantidade de cátions trocáveis da argila irá definir a quantidade de sal

incorporado. Entretanto, foi evidenciado que a utilização de maiores quantidades de sal durante o tratamento de organofilização, dependendo do sal utilizado, alteram as propriedades do produto final [22]. Nesse sentido, esse trabalho tem por objetivo analisar a influência do teor de sais quaternários de amônio na organofilização e comportamento de expansão de argilas bentoníticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas três amostras de bentonitas, sendo uma natural e duas industrializadas. A argila natural é conhecida como Verde Claro e foi proveniente de jazia localizada no município de Boa Vista, PB. A argila Verde Claro foi caracterizada anteriormente, sendo composta mineralogicamente por argilominerais do grupo da esmectita, com presença do mineral quartzo e um pouco de caulinita [25]. As argilas industrializadas, denominadas Brasgel PA e Sódica Ativada, são argilas sódicas, fornecidas pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande, PB. A argila Brasgel é um “mix” de argilas utilizado comercialmente para fluidos de perfuração, não sendo uma argila comercialmente fornecida para organofilização.

Os aditivos químicos utilizados nessa pesquisa foram: carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Vetec PA) e os sais orgânicos quaternários de amônio Dodigen 1611® (cloreto de alquil dimetil benzil amônio) e Cetremide® (brometo de cetil trimetil amônio).

As argilas foram caracterizadas através da determinação da sua composição química por fluorescência de raios X (SENAI/CTCMat, Criciúma, SC), distribuição do tamanho de partículas (*idem*) e capacidade de troca de cátions, por meio do método de adsorção de azul de metileno. A argila policatiônica Verde Claro foi tratada com solução de carbonato de sódio para transformação em argila bentonítica sódica. A argila foi inicialmente passada em peneira ABNT 200 (74 μm) e, em seguida, foi adicionada solução de carbonato na proporção de 125 meq/100g de argila seca. O material foi mexido diariamente, durante 7 dias, para garantir a homogeneidade do sistema. As argilas Verde Claro sódica e as industrializadas foram passadas em peneira ABNT 325 (45 μm) e submetidas a tratamento com sais quaternários de amônio para organofilização. Foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos, sob agitação mecânica contínua. Após adição da argila,

as dispersões foram agitadas por 20 min. Em seguida foram adicionadas soluções aquosas do sal Dodigen nas proporções de 100, 150, 200 e 250% da CTC da argila e realizada a agitação da dispersão por mais 20 min. Os recipientes foram fechados e mantidos na temperatura ambiente por 24 h. O material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 60 °C por 48 h. O material seco foi desaglomerado, passado em peneira ABNT 200 (74 μm) e analisado por difração de raios X (Siemens D5005), para análise do aumento da distância interplanar d_{001} e por espectroscopia de infravermelho (Nicolet 6700), para avaliação da adsorção dos cátions dos sais na superfície das partículas das argilas.

Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o sal Cetremide, foram preparadas dispersões contendo 1600 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi sendo adicionada aos poucos, sob agitação mecânica contínua, sendo o sistema aquecido a 80 °C. As dispersões foram agitadas por 20 min. Foram adicionadas soluções aquosas do sal Cetremide nas proporções de 100, 150, 200 e 250% da CTC da argila e realizada a agitação da dispersão por mais 30 min. O restante do procedimento de preparação e caracterização foi igual ao utilizado quando do tratamento com o Dodigen.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta a composição química das argilas utilizadas. As perdas ao fogo das argilas foram determinadas paralelamente, sendo as percentagens expressas na Tabela I referentes à massa total da amostra. Verifica-se que a argila Verde Claro possui um alto teor de SiO_2 , provavelmente associado à presença de quartzo [25]. Todas as argilas apresentaram elevado teor de ferro, o que é característico das argilas do município de Boa Vista, PB e contribui para o abaixamento da temperatura de desidroxilação, diminuindo a estabilidade térmica do material [26]. As argilas também apresentaram alto teor de magnésio, mas um baixo teor de potássio. A argila Verde Claro natural apresentou baixo teor de sódio. As argilas industrializadas apresentaram um elevado teor de sódio, tal como esperado, entretanto também possuem elevados teores de CaO e MgO.

Um resumo da distribuição de tamanho de partículas das argilas utilizadas está na Tabela II. As amostras apresentaram distribuições de tamanho de partículas semelhantes; entretanto, as argilas industrializadas apresentam uma

Tabela I - Composição química das argilas estudadas (% massa).
[Table I - Chemical composition of the studied clays (wt.%).]

Amostras	PF ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	TiO ₂
Verde Claro Natural	6,35	73,39	11,33	4,51	0,43	0,56	2,65	0,02	0,14	0,02	0,59
Brasgel	7,55	61,83	15,14	8,59	1,01	1,99	2,41	0,07	0,50	0,04	0,87
Sódica Ativada	6,63	70,92	10,92	6,37	0,97	1,55	1,81	0,05	0,18	0,01	0,57

^aPerda ao fogo, determinada anteriormente ao ensaio de fluorescência de raios X.

distribuição mais estreita e com maior proporção de partículas abaixo de 10 μm . A maior “finura” das argilas industrializadas está provavelmente associada ao fato de estarem na forma sódica, o que faz com que tenham maior capacidade de dispersão, facilitando a quebra dos aglomerados durante o ensaio de determinação da distribuição granulométrica e aumentando o teor de partículas mais finas.

Tabela II - Resumo da distribuição de tamanho de partículas das argilas estudadas.

[Table II - Summary of the particle size distribution of the studied clay.]

Amostras	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₁₀₀ (μm)
Verde Claro Natural	1,22	4,86	13,99	30,00
Brasgel	0,93	3,98	11,10	23,00
Sódica Ativada	1,81	4,95	11,47	23,00

A Tabela III apresenta os resultados da capacidade de troca de cátions das argilas estudadas. Verifica-se que as argilas apresentaram capacidades de troca de cátions semelhantes, dentro da faixa de CTC (determinada pelo método de azul de metileno) observada para argilas bentoníticas brasileiras [25, 27].

As Figs. 1 a 3 apresentam os padrões de difração de raios X das argilas Verde Claro (após transformada em sódica), Brasgele

Tabela III - Capacidade de troca de cátions^a (CTC) das argilas estudadas.

[Table III - Cation exchange capacity of the studied clays.]

Amostra	Verde Claro Sódica	Brasgel PA	Sódica Ativada
CTC (meq/100g)	80	84	64

^a Determinada pelo método do azul de metileno.

Sódica Ativada antes e após a organofilização, respectivamente. Para a argila Verde Claro sódica não modificada (com sais quaternários) observou-se um espaçamento basal $d_{001} = 1,6$ nm e um espaçamento basal máximo de 3,0 nm e 3,3 nm quando tratada com Dodigen (250% da CTC) e Cetremide (250% da CTC), respectivamente. Quando a argila Verde Claro foi tratada com Dodigen 250% da CTC observou-se, além da distância interplanar correspondente a intercalação (3,0 nm), uma outra, de 1,6 nm possivelmente devido a alguma quantidade de argila não intercalada e que permaneceu, portanto, com o mesmo espaçamento basal que a argila não organofilizada. Mais de um espaçamento basal também foi observado quando do tratamento com Cetremide 250% da CTC; no entanto, os espaçamentos observados foram de 3,3 e 1,8 nm, correspondendo a distâncias oriundas de intercalação. A presença dos dois valores indica que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o sal, Cetremide, e que algumas, por outro lado, são mais difíceis de serem

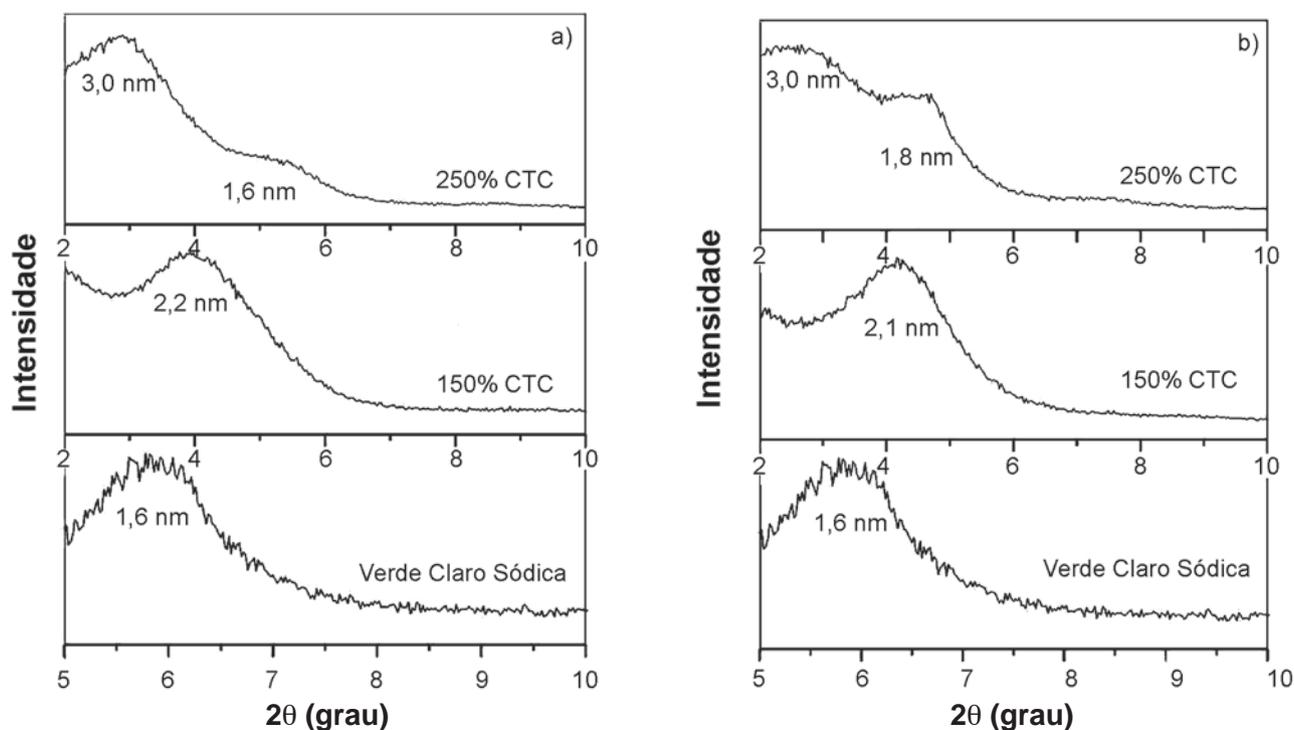


Figura 1: Difratogramas de raios X da argila Verde Claro Sódica modificada com os sais: a) Dodigen e b) Cetremide.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of the clay Sodic Verde Claro modified with the salts: a) Dodigen and b) Cetremide.]

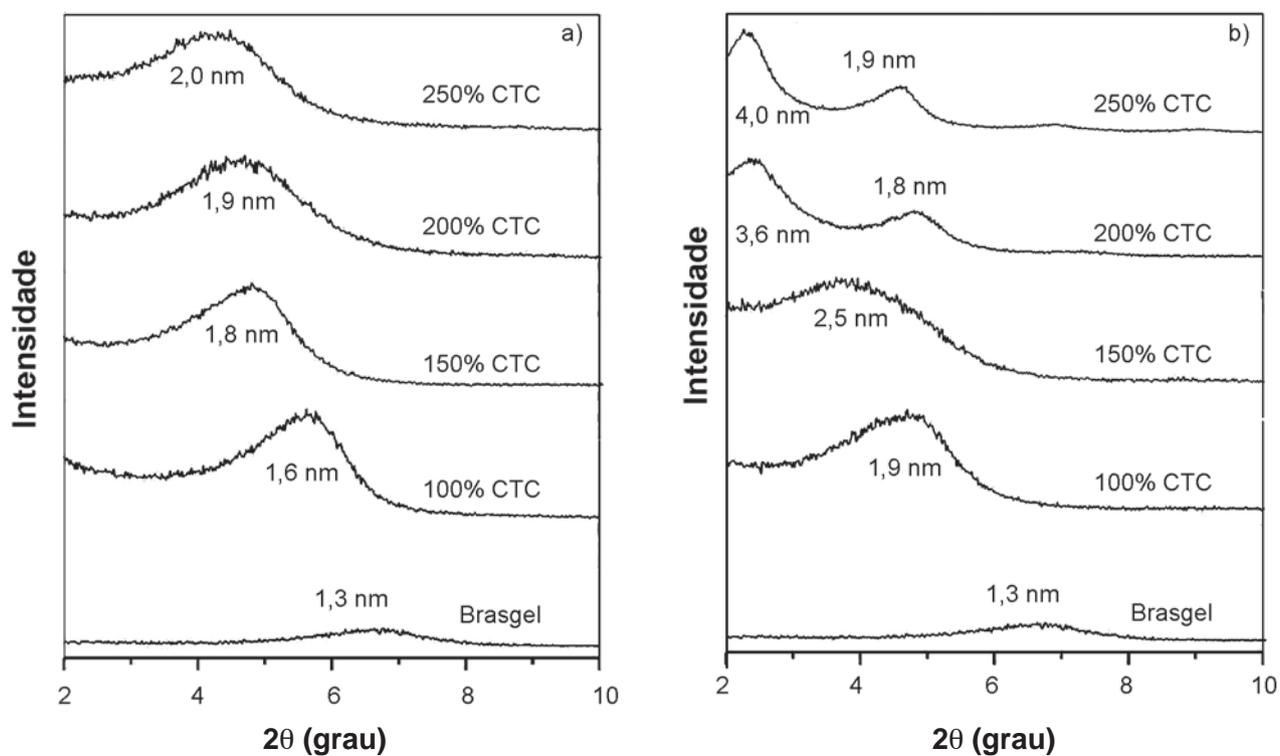


Figura 2: Difratogramas de raios X da argila Brasgel modificada com os sais: a) Dogiden e b) Cetremide.
 [Figure 2: X-ray diffraction patterns of the clay Brasgel modified with the salts: a) Dogiden and b) Cetremide.]

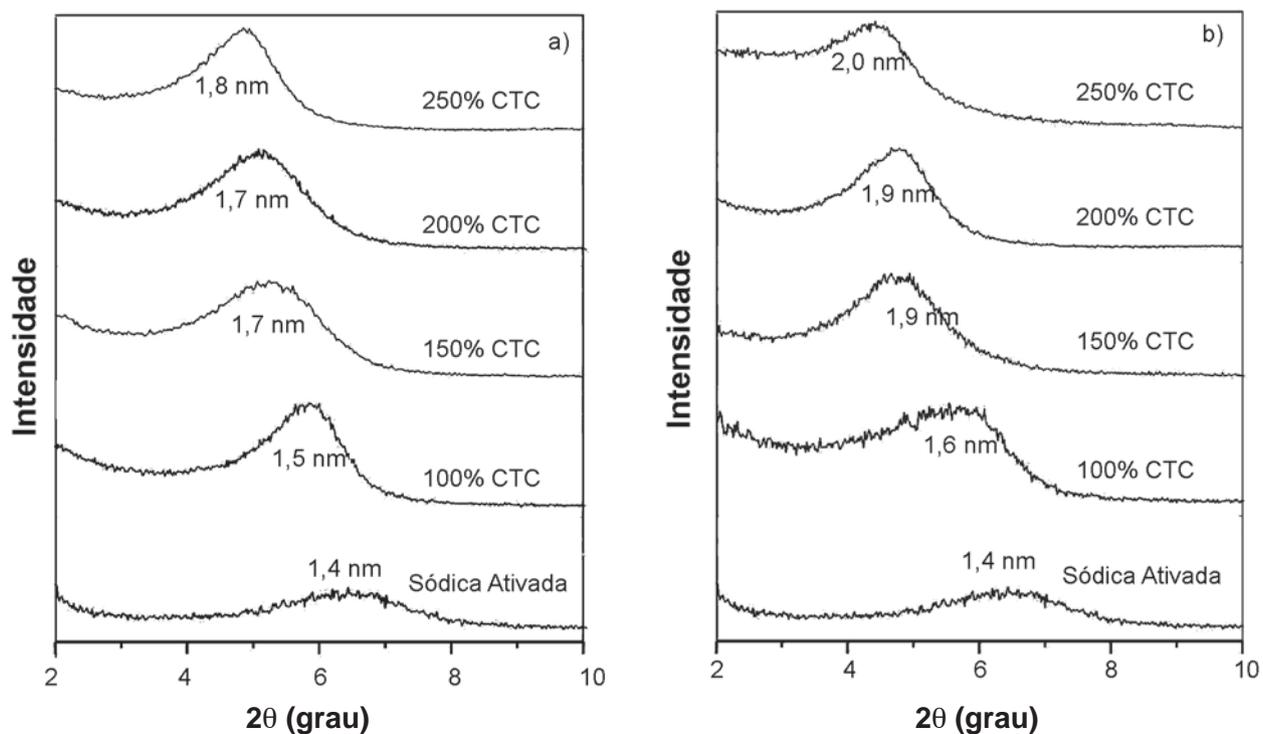


Figura 3: Difratogramas de raios X da argila Sódica Ativada modificada com os sais: a) Dogiden e b) Cetremide.
 [Figure 3: X-ray diffraction patterns of the clay Sódica Ativada modified with the salts: a) Dogiden and b) Cetremide.]

intercaladas, gerando assim, espaçamentos basais diferentes [28].

A argila Brasgel não modificada apresentou um espaçamento basal d_{001} de 1,3 nm e espaçamentos máximos de 2,0 nm e 4,0 nm quando tratada com Dodigen (250% da CTC) e Cetremide (250% da CTC), respectivamente. Observou-se um aumento acentuado e brusco da distância interplanar ao se tratar a argila com o Cetremide 100 e 150% da CTC, de 1,9 nm para 2,5 nm. Esse aumento brusco pode está associado à transição do arranjo do sal na superfície do argilomineral da camada pseudo-trimolecular para o complexo parafínico [29]. Na argila Brasgel tratada com Cetremide 200 e 250% da CTC, observou-se a presença de dois espaçamentos basais correspondentes a intercalação do sal, semelhantemente ao observado com a argila Verde Claro quando tratada com Cetremide 250% da CTC. O aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação do Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio) parece está associado à não uniformidade da distribuição dos íons de sódio entre as camadas do argilomineral esmectítico e a troca seletiva do sódio pelo cátion do sal [29, 30]. O que provocaria a formação de arranjos diferentes do sal ao longo da superfície do material, com suas moléculas formando camadas laterais, simples ou duplas, em algumas regiões, e arranjos estendidos parafínicos, em camada simples ou dupla em outras.

A heterogeneidade de cargas em argilominerais 2:1 é prevista não apenas em camadas adjacentes, mas também dentro das próprias camadas individuais, sendo observado que essa característica surge devido à variação na densidade de cargas de camada para camada e dentro da própria camada e que a distribuição de cargas aparenta ser mais uniforme no centro das partículas que no seu exterior. Também é conhecido, que os surfactantes (sais no presente caso) adsorvidos nas camadas de silicatos são diretamente influenciados pela distribuição heterogênea de cargas na camada [30-32]. Então, a heterogeneidade de cargas nas camadas aparenta conduzir à formação de vários espaçamentos basais, sendo observado [30] quando do uso do Cetremide que esses espaçamentos situam-se entre 1,3 nm e 1,8 nm. Espaçamentos basais semelhantes aos indicados na literatura [30] foram observados quando do tratamento das argilas Verde Claro Sódica e Brasgel com Cetremide 250% e 200% da CTC, respectivamente. No entanto, quando a Brasgel foi modificada com Cetremide 250% observou-se um espaçamento basal levemente superior ao observado na literatura, de 1,9 nm. Foi observado [33] que ao se aumentar a quantidade de Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio) observa-se um aumento gradual no grau de dispersão da argila em virtude das forças repulsivas provocadas pelas cargas positivas presentes na superfície da argila, conduzindo, em alguns casos, a delaminação do argilomineral, espaçamentos basais > 4,0 nm, o que indica que a argila Brasgel quando tratada com Cetremide 250% da CTC ficou no limite da delaminação do argilomineral. As camadas expandidas acima de 4,0 nm são menos estáveis que aquelas com expansões menores que 4,0 nm (que também apresentam

uma estrutura regular de empilhamento) [30]. Assim, se cátions em grande quantidade (superiores a CTC) são utilizados no tratamento de organofiliação a possibilidade de delaminação da argila é maior, o que facilitará a produção de nanocompósitos argila organofílica-polímero. A presença de dois espaçamentos basais só foi observada quando do uso do Cetremide, o que pode está associado às diferenças nas estruturas dos sais (Cetremide e Dodigen). O Dodigen possui um grupo benzil na estrutura que pode contribuir para diminuir aglomerações de cátions em regiões particulares das camadas (que dependerá da heterogeneidade na distribuição dos íons de sódio), em virtude do impedimento espacial, diminuindo a aglomeração do cátion do sal em locais específicos das camadas. A argila Sódica Ativada não modificada apresentou um espaçamento basal de 1,4 nm e espaçamentos máximos de 1,8 e 2,0 nm quando tratada com Dodigen (250% da CTC) e Cetremide (250% da CTC), respectivamente. Não sendo observado no padrão de difração da argila Sódica Ativada a presença de múltiplos quando do tratamento com Cetremide, diferentemente do observado com a argila Verde Claro Sódica e Brasgel. O que evidencia que o comportamento de expansão depende não apenas do sal mas da argila utilizada.

A Fig. 4 apresenta as distâncias interplanares d_{001} (máximas) obtidas com a organofiliação em função da quantidade de sal utilizado. Pode-se observar que as argilas utilizadas apresentaram comportamentos de aumento do espaçamento basal significativamente diferentes. O espaçamento basal da argila Verde Claro, quando modificada com o Dodigen variou de forma aproximadamente linear com o aumento na quantidade do sal, com a regressão linear apresentando um valor de $R^2 = 0,9616$. Um comportamento de crescimento aproximadamente linear do espaçamento basal quando da modificação com o Dodigen também foi observado para as argilas Brasgel e Sódica Ativada (Figs. 4b e 4c, respectivamente), com as regressões lineares apresentando valores de R^2 de 0,9860 e 0,9312, respectivamente, o que indica que o aumento na quantidade de Dodigen utilizado no processo conduz a aumentos no espaçamento basal lineares.

O espaçamento basal da argila Verde Claro Sódica modificada com Cetremide também aumentou com a quantidade de sal; no entanto, o comportamento foi aparentemente não linear. Observou-se que uma relação polinomial de grau 2 se ajustava aos dados experimentais, apresentando $R^2 = 1$. Estudos [28] utilizando o mesmo sal, em quantidades de 0,5 a 2,5 da CTC e observando o aumento dos espaçamentos basais na faixa de 1,2 a 3,8 nm, também observaram uma relação polinomial de grau 2, com $R^2 = 0,9955$, para a expansão basal. A curva polinomial observada [28] apresentava a segunda derivada positiva, como também observado no presente trabalho. Ao se analisar argila Brasgel modificada com Cetremide, observou-se um comportamento de expansão versus o teor de sal um pouco diferente do da argila Verde Claro Sódica. Verificou-se que relações polinomial de grau 3 e Lorentziana apresentavam elevado ajuste aos pontos experimentais, com valores de

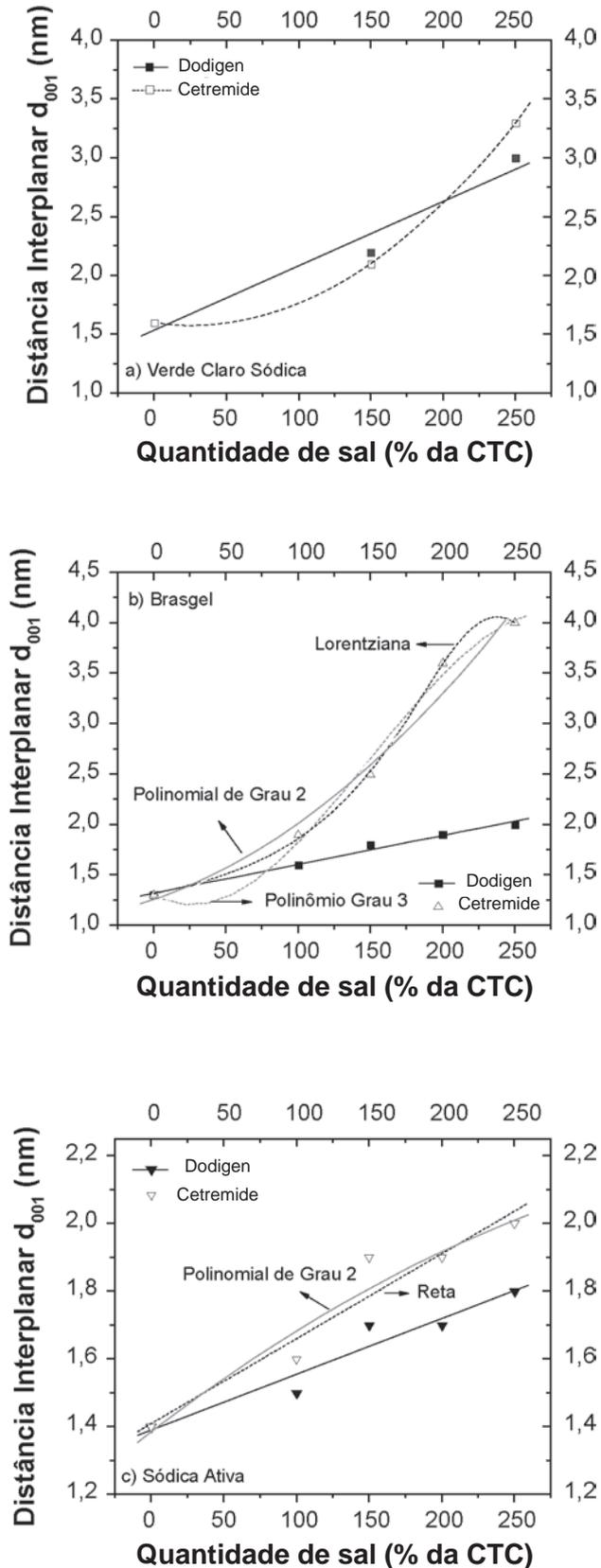


Figura 4: Distância interplanar d_{001} versus a quantidade de sal: a) Verde Claro Sódica, b) Brasgel e c) Sódica Ativada.
 [Figure 4: Lattice spacing d_{001} versus the quantity of salt: a) Sodic Verde Claro, b) Brasgel and c) Sódica Ativada.]

R^2 de 0,9915 e 0,9994, respectivamente, enquanto que o ajuste polinomial de grau 2 apresentou um valor $R^2 = 0,9741$. Com base nas relações obtidas (Fig. 4) não se pode definir qual relação seria mais indicada para representar o comportamento de expansão dessa argila frente ao teor de sais. O comportamento de expansão da argila Sódica Ativada modificada com Cetremide também não seguiu uma relação bem definida. Observou-se que poderia haver uma relação linear entre a expansão e a quantidade de sal, $R^2 = 0,9276$, mas também que essa relação poderia seguir uma polinomial de grau 2, $R^2 = 0,9366$. Entretanto, diferentemente do observado nas argilas anteriores, a segunda derivada da equação polinomial de grau 2 obtida para a relação entre a expansão da argila e a quantidade de sal é negativa, o que pode indicar que a relação que melhor representa o comportamento de expansão basal dessa argila seja a linear. Esse comportamento aparentemente diferente dos das demais argilas (linear contra polinomiais de grau 2 ou 3), pode está associado ao fato da argila possuir a menor CTC e a menor relação sódio/íons divalente (esse parâmetro comparado apenas com a argila Brasgel).

A Fig. 5 apresenta os espectros de infravermelho das argilas sem modificação com sais e após organofilização

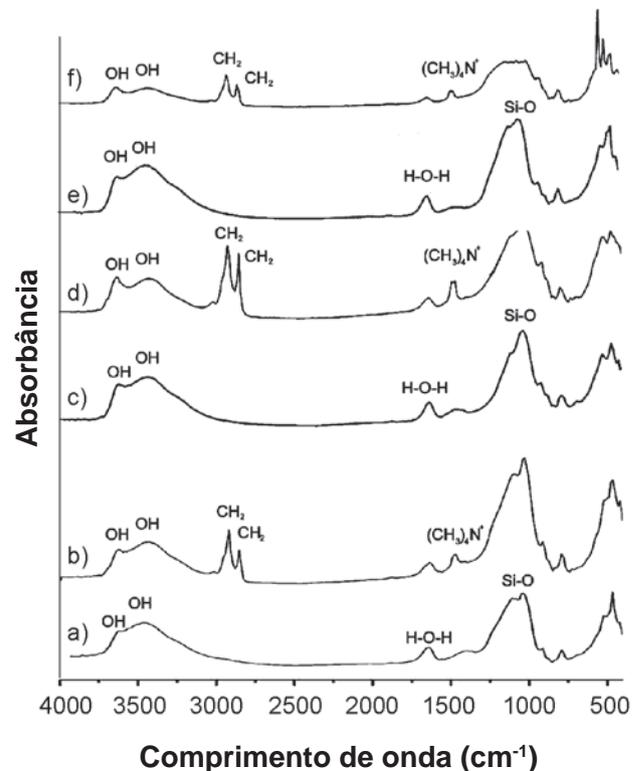


Figura 5: Espectros de infravermelho das amostras naturais e modificadas com Cetremide 250% da CTC: a) Verde Claro Sódica, b) Verde Claro Sódica modificada, c) Brasgel, d) Brasgel modificada, e) Sódica Ativa e f) Sódica Ativada modificada.
 [Figure 5: FTIR spectra of the natural and Cetremide 250% CEC modified samples: a) Sodic Verde Claro, b) modified Sodic Verde Claro, c) Brasgel, d) modified Brasgel, e) Sódica Ativa and f) modified Sódica Ativada.]

com Cetremide 250% da CTC. Pode-se observar que as amostras naturais apresentaram absorções a 3226 e a 3452 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas, a 1634 cm^{-1} , características de água adsorvida, a 1047 cm^{-1} , características das ligações Si-O e nas faixas de 920, 793 e 526 cm^{-1} , características das camadas octaédricas. Para as amostras modificadas observou-se também absorções entre 2858 e 2922 cm^{-1} , referentes à presença do grupo CH_2 e a 1472 cm^{-1} referentes a deformação angular assimétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Pode-se observar, pela menor intensidade dos picos associados aos grupos CH_2 e $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, que a amostra Sódica Ativada apresentou uma menor adsorção do cátion do sal Cetremide em comparação com a Verde Claro e a Brasgel, o que vem ao encontro das observações realizadas quanto a menor expansão dessa argila. A menor adsorção de cátions do sal pode ter sido a responsável pelo comportamento aparentemente linear da expansão da argila Sódica modificada com Cetremide em relação à quantidade de sal utilizada.

CONCLUSÕES

Ocorre adsorção dos sais quaternários de amônio, Dodigen e Cetremide, na superfície das argilas mesmo quando usados em quantidade muito superior à capacidade de troca de cátions das argilas.

Há um aumento contínuo no espaçamento basal de todas as amostras com o aumento na quantidade de sal utilizado para a organofiliação.

A utilização de elevadas quantidades de sais pode conduzir ao processo de delaminação da argila com espaçamentos basais da ordem de 4,0 nm.

O comportamento de expansão do espaçamento basal frente a quantidade de sal depende tanto do sal quaternário de amônio como da argila utilizados, sendo, linear quando da utilização do sal Dodigen e variando de argila para argila quando da utilização do sal Cetremide.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESQ/MCT/CNPq (001/06) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo (1992) 35.
- [2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ed. H. Pelc, Clays, H. H. Murray, vol. A7, 5th Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA (2006) 109.
- [3] G. Lagaly, *Clay Miner.* **40** (1981) 145.
- [4] M. R. M. Aguiar, A. C. Novaes, *Química Nova* **25**, 6B (2002) 160.
- [5] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA (1968) 565.
- [6] C. F. Gomes, *Argilas: o que são e para que servem*, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1988) 160.
- [7] T. R. Jones, *Clay Miner.* **18** (1983) 222.
- [8] Z. Z. Zhang, D. L. Sparks, N. C. Scrivner, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 8 (1993) 14.
- [9] G. Y. Sheng, S. A. Boyd, *Clays and Clay Miner.* **46** (1998) 398.
- [10] R. Barbosa, E. M. Araújo, A. D. de Oliveira, T. J. A. de Melo, *Cerâmica* **52** (2006) 264.
- [11] H. V. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, EUA (1977) 65.
- [12] F. R. Valenzuela Díaz, *Anais do 43º Cong. Bras. Cerâm.*, Florianópolis, SC (1999).
- [13] F. R. Valenzuela Díaz, *Key Eng. Mater.* **189-191** (2001) 203.
- [14] R. X. F. Qutubuddin, *Polymer* **42** (2001) 807.
- [15] M. J. Carrizosa, M. J. Calderón, M. C. Hermosín, J. Cornejo, *The Sci. of the Total Environ.* **247** (2000) 285.
- [16] R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro, F. P. Glasser, *Waste Management* **21** (2001) 65.
- [17] N. Kakegawa, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci* **22** (2002) 137.
- [18] Y. H. Yu, C. Y. Lin, J. M. Yeh, W. H. Lin, *Polymer* **44** (2003) 3553.
- [19] S. Wang, Y. Hu, R. Zong, Y. Tang, Z. Chen, W. Fan, *Appl. Clay Sci.* **25** (2004) 49.
- [20] J. H. Lee, D. Jung, C. E. Hong, K. Y. Rhee, S. G. Advani, *Composites Sci. Technol.* **65** (2005) 1996.
- [21] T. Pernyeszi, R. Kasteel, B. Witthuhn, P. Klahre, H. Vereecken, E. Klumpp, *Appl. Clay Sci.* **32** (2006) 179.
- [22] J. Bors, S. Dultz, B. Riebe, *Appl. Clay Sci.* **16** (2000) 1.
- [23] D. García-López, I. Gobernado-Mitre, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. M. Pastor, *Polymer* **46** (2005) 2758.
- [24] Y. Cai, Y. Hu, L. Song, S. Xuan, Y. Zhang, Z. Chen, W. Fan, *Polymer Degradation and Stability*, no prelo.
- [25] L. V. Amorim, *Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo*, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB (2003).
- [26] S. Q. M. Leite, C. H. A. Colodete, L. C. Dieguez, R. A. S. San Gil, *Química Nova* **23**, 3 (2000) 297.
- [27] P. Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 2, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992) 593.
- [28] Q. Zhou, R. L. Frost, H. He, Y. Xi, *J. Colloid Interface Sci.* **307** (2007) 50.
- [29] S. Y. Lee, S. J. Kim, *Journal of Colloid and Interf. Sci.* **248** (2002) 231.
- [30] S. Y. Lee, S. J. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **211** (2002) 19.
- [31] G. Lagaly, *Clay Miner.* **16** (1981) 1.
- [32] I. Dékány, F. Szántá, L.G. Nagy, *J. Colloid Polym. Sci.* **266** (1988) 82.
- [33] S. Xu, S. A. Boyd, *Langmuir* **11**, 2508 (1995).
(*Rec.* 27/03/2007, *Rev.* 16/08/2007, *Ac.* 26/10/2007)