





# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

As folhas das montmorilonitas podem ser separadas por penetração de moléculas de água entre elas, levando as bentonitas a incharem em água. Por causa das folhas serem separadas no interior da argila, não só área externa, como áreas superficiais internas ficam disponíveis para adsorção, sendo mais expressivo nas bentonitas sódicas (BILGIÇ, 2005).

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares, que são lamelas, devem estar totalmente separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de troca de cátions, sendo as sódicas as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio (LARANJEIRA, 2004; VALENZUELA DÍAZ, 1999. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, 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 situam-se entre as camadas do argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica (LABA, 1993; JORDAN, 1946).

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica, o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar.

A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios X (SOUZA SANTOS, 1992).





# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Foram utilizadas amostras de argila esmectítica (Bentonita) fornecidas pela Bentonita União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB. A escolha da bentonita a ser organofilizada foi feita com base na capacidade de troca de cátions (CTC) das mesmas.

O sal quaternário de amônio utilizado na obtenção das argilas organofílicas foi o Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio).

## **Métodos**

### Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita, foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno de acordo com (CHEN et. al., 1974).

### Tratamentos Para Obtenção de Bentonitas Organofílicas

A modificação da bentonita com o sal quaternário de amônio Cetremide foi realizada em um Becker de 2000 mL, onde foram preparadas dispersões contendo 32 g de argila em 1600 mL de água destilada aquecida a  $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A argila foi adicionada a água, aos poucos e com agitação mecânica, simultânea. A seguir, foi adicionado 98 g do sal brometo, sob agitação constante de 3000 rpm por 30 minutos. Após agitação, o aquecedor e o misturador foram desligados e a mistura foi mantida em repouso por 24 horas na temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Posteriormente, a mesma foi filtrada em funil de buchner acoplado a um kitassato, utilizando-se papel de filtro comum e vácuo com 635 mmHg e, em seguida, lavada com água destilada (2000 mL) para retirar o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi realizada com auxílio de um almofariz manual até obter-se



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n° 200 (D = 0,074 mm),

## Caracterização das Argilas: Natural e Organofílicas

As bentonitas não tratadas (natural) denominadas AN e tratadas (ANOC) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX).

## Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das bentonitas serão realizadas em um espectrômetro marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras de bentonita serão caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 toneladas durante 30 segundos. Pelo menos duas determinações serão feitas para cada composição.

## Difração de Raios X

As análises de difração de raios X serão conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu com radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão 40 kV, corrente 30 mA, varredura  $2\theta$  de 2 a 30° e velocidade de varredura 2°/min.

As caracterizações feitas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCEG.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### Análise Química



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Os resultados da análise química das bentonitas natural e modificadas com o sal quaternário de amônio Cetremide estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Análise química da bentonita Brasgel natural e tratada

Componentes	Bentonita Natural (%)	Bentonita Tratada com Cetremide (%)
SiO <sub>2</sub>	59,16	42,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,14	3,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,09	21,75
CaO	Traços	Traços
K <sub>2</sub> O	0,34	0,24
Na <sub>2</sub> O	1,96	0,06
MgO	Traços	Traços
Resíduo insolúvel	1,03	2,38
Perda ao fogo	7,24	28,62
Total	98,96	96,64

Fonte: própria (2012).

Através da análise química, também ficou evidenciado a diminuição do cátion Na<sup>+</sup> para as amostras tratadas com o sal Cetremide, o que é tido como indicativo da substituição dos cátions Na<sup>+</sup> pelos NH<sub>3</sub><sup>+</sup> pertinente ao sal, evidenciando a presença deste na estrutura da argila. Conforme observado na Tabela 1, o maior valor de perda ao fogo foi apresentado pela amostra modificada com o Cetremide (28,62%) confirmando, mais uma vez, a presença deste sal na estrutura da bentonita.

## Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de FTIR do sal orgânico, das bentonitas AN e ANOC estão mostrados na Figura 1a e 1b, respectivamente. Observa-se o surgimento de duas bandas na faixa de 3033 – 2834 cm<sup>-1</sup> correspondentes aos modos de deformação

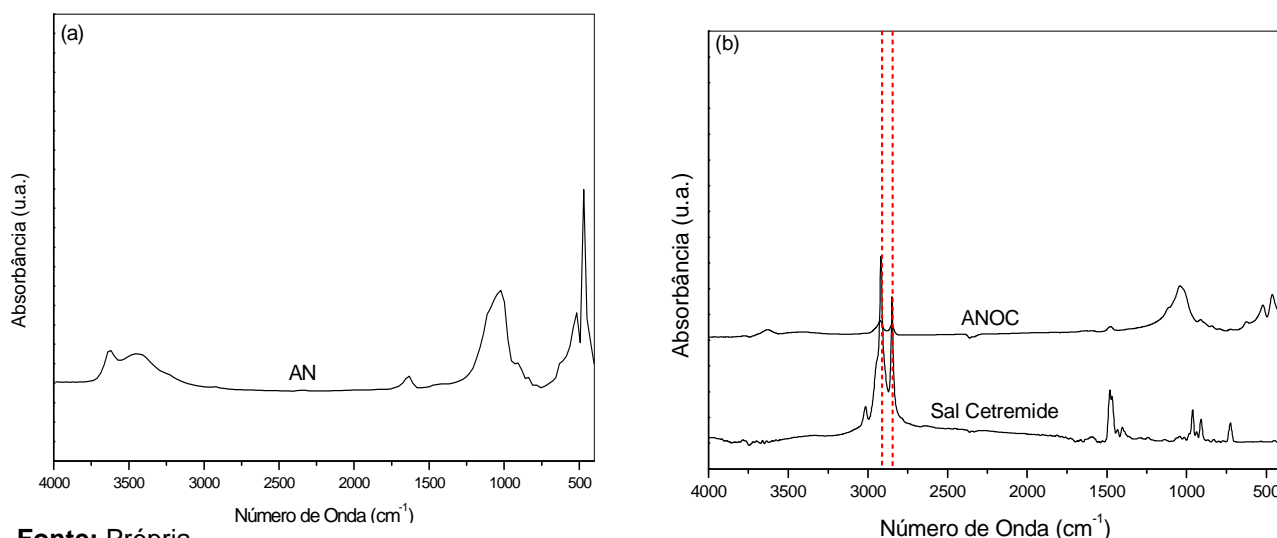




# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

assimétrica e simétrica do grupo  $\text{CH}_2$  e a presença de uma banda na região de  $1559 - 1401 \text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação assimétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . Isto indica a presença do surfactante nas argilas devido ao surgimento de bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelo sal orgânico Cetremide®. Sugerindo, portanto, a obtenção de argilas organofílicas (RODRÍGUEZ-SARMIENTO, et. al., 2001; KOZAK, 2003; MADJAN, et. al., 2007).

**Figura 1.** Espectros de FTIR: (a) argila natural e (b) argila modificada organicamente e do sal Cetremide.



Fonte: Própria.

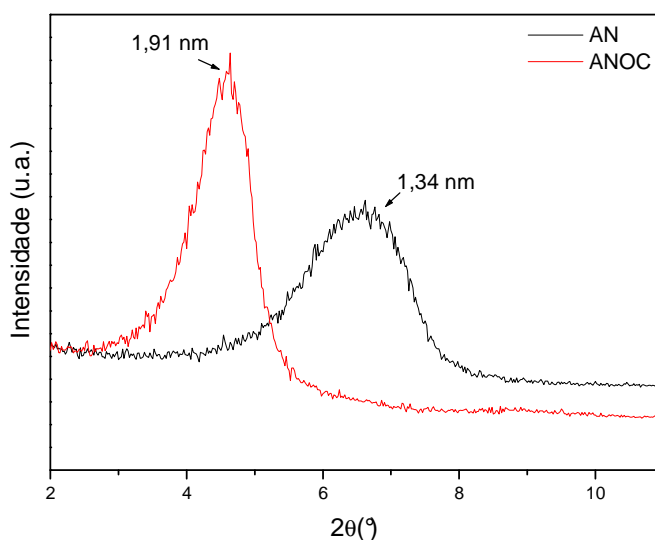
## Difração de Raios X

A Figura 2 apresenta as curvas de difração de raios X das bentonitas natural (AN) e tratada com o sal quaternário de amônio. As distâncias basais das bentonitas natural e tratadas com Cetremide foram calculadas a partir dos valores do ângulo  $2\theta$  de acordo com.

**Figura 2.** Difractogramas das bentonitas natural (AN) e tratada com cetremide (ANOC).



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB



**Fonte:** Própria.

Através dos difratogramas observa-se que, a bentonita tratada com o sal Cetremide apresenta deslocamento dos picos para ângulo  $2\theta$  mais baixos, resultando em distâncias interlamelares  $d_{001}$  superiores às da bentonita natural. Os valores calculados para as distâncias interplanares foram de 1,34 nm para a argila natural e 1,91 nm para a bentonita tratada, confirmando efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio dentro das camadas dos silicatos. Obtiveram-se, portanto, argilas organofílicas, o que corrobora os resultados de FTIR.

## 4- CONCLUSÃO

A bentonita AN 35, por ter apresentado a maior CTC, foi a mais indicada para a modificação com o sal orgânico, brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). Os dados da análise química, DRX e FTIR confirmaram a obtenção da bentonita organofílica, o que sugeri sua posterior aplicação no tratamento dos efluentes industriais.

## REFERÊNCIAS







# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

14. ALTHER, G. R. –*Organically modified clay removes oil from water*, Waste Management, 15(8), 623-628, 1995.
15. CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, **Cerâmica**, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.
16. RODRÍGUEZ-SARMIENTO; D. C.; PINZÓN-BELLO; J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, **Applied Clay Science**, v. 18, p. 173-181, 2001.
17. KOZAK, L.; DOMKA, L.. *Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p.441-445, 2003
18. MADJAN, M.; MARYUK, O.; PLASKA, A.; PIKUS, S.; KWIATKOWSKI, R. Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide, **Journal of Molecular Structure**, 2007. In Press.