

# ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PREPARADAS A PARTIR DE ESMECTITAS VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

<sup>1</sup>Adriana. A. Silva; <sup>2</sup>M.D.Oliveira; <sup>2</sup>Adriano. A. Silva; <sup>3</sup>M. G. F. Rodrigues; <sup>4</sup>V. F. J. Kozievitch; <sup>4</sup>S. M. Toffoli; <sup>4</sup>F. R. Valenzuela-Díaz

<sup>1</sup> UFGC/CCT/PPGEQ/Bolsista ANP(PRH -25) Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58109 -970 Campina Grande PB, Tel/fax: (83) 310 1183 e -mail: [adriana\\_cg@pop.com.br](mailto:adriana_cg@pop.com.br); [marina\\_do@ig.com.br](mailto:marina_do@ig.com.br)

<sup>2</sup> UFGC/CCT/DEQ - e-mail : [adriano\\_cg@pop.com.br](mailto:adriano_cg@pop.com.br)

<sup>3</sup> UFGC/CCT/DEQ - e-mail: [meiry@deq.ufpb.edu.br](mailto:meiry@deq.ufpb.edu.br)

<sup>4</sup> Escola Politécnica da USP/LMPSol/PMT - email : [frrvdiaz@usp.br](mailto:frrvdiaz@usp.br)

**Palavras-chave:** argilas organofílicas, bentonita, sal quaternário de amônio

**Área do Conhecimento:**

## Resumo

Áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns. Para remediar esse problema tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como sorventes. Este trabalho faz parte de uma série que tem como objetivo a obtenção e caracterização de argilas organofílicas, visando seu uso na indústria petroquímica. Neste trabalho foram sintetizadas duas argilas esmectíticas, partindo-se de esmectitas oriundas do município de Boa-Vista-PB e do sal quaternário de amônio comercial cloreto de cetil trimetil amônio. Visando fazer uma análise comparativa do potencial das argilas organofílicas preparadas a partir da esmectita chocolate natural e chocolate comercial, foram efetuados os seguintes ensaios de caracterização: difração de raios-X, espectrofotometria no infravermelho e inchamento de Foster em etanol, tolueno e óleo diesel.

## Abstract

This work is part of a series that has as objective the obtaining and characterization of organophilic clays, seeking its use in the industry petrochemical. The organophilic clays is synthesized starting from sodic bentonites, that they are highly hidrofílicas, using quaternary salts of ammonium with at least a chain with 12 or more carbons. When adding quaternary salts of ammonium to aqueous dispersions of sodic bentonites, the organic cations of the salt substitutes the cations sodium of the sodic bentonite, passing this of hidrofílica for organofílica. Areas contaminated by hidrocarbonetos of the petroleum result in serious and very common environmental problems. To remedy that problem he/she has been giving him plenty of prominence to the study of organophilic clays used as sorventes. In this work two smectite clays was synthesized, breaking of smectite originating from of the municipal district of Boa Vista-PB and of the quaternary salt of ammonium commercial chloride of cetil trimetil ammonium. Seeking to do a comparative analysis of the potential of the organophilic clays prepared starting from the esmectita natural chocolate and commercial chocolate, the following characterization rehearsals were made: difração of rayX, espectrofotometria in the infravermelho and inchamento of Foster in etanol, tolueno and oil diesel.

## 1- Introdução

No Brasil não se conhecem depósitos de argilas esmectíticas naturalmente sódicas e é prática industrial usual a transformação de parte das suas argilas esmectíticas policatiônicas em argilas esmectíticas sódicas por meio de processos de troca catiônica por sódio, adicionando-se carbonato de sódio. O Brasil usa basicamente os depósitos de

argilas esmectíticas situados no Município de Boa Vista, no Estado da Paraíba <sup>[1]</sup>.

As argilas esmectíticas sódicas, com elevado grau de inchamento em água, encontram diversos usos industriais, entre eles, como matéria-prima na obtenção de argilas esmectíticas organofílicas a partir de sais quaternários de amônio <sup>[2]</sup>.

As argilas organofílicas sintetizadas a partir de bentonitas sódicas, que são altamente hidrofílicas, utilizam sais quaternários de amônio com ao menos uma cadeia com 12 ou mais carbonos. Ao adicionar sais quaternários de amônio às dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando esta de hidrofílica para organofílica<sup>[3]</sup>.

As argilas organofílicas são amplamente utilizadas na indústria petrolífera, encontrando-se uso como: componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, e nas indústrias de lubrificantes<sup>[4]</sup> e em áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo o que resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns. Para remediar esse problema tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como sorventes<sup>[5]</sup>.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar duas argilas esmectíticas, partindo-se de esmectitas oriundas do município de Boa-Vista-PB e do sal quaternário de amônio comercial cloreto de cetil trimetil amônio, visando fazer um estudo comparativo do potencial dessas argilas organofílicas preparadas a partir da esmectita chocolate natural e chocolate comercial, para aplicação na indústria do petróleo. Foram efetuados os seguintes ensaios de caracterização: difração de raios-X, espectrofotometria no infravermelho e inchamento de Foster em etanol, tolueno e óleo diesel.

## Materiais e Métodos

Neste trabalho utilizou-se duas argilas esmectíticas policatiônicas do tipo: Chocolate Natural e Chocolate Comercial Sódica, provenientes da jazida de Lajes, Município de Boa Vista, Paraíba.

Para as trocas catiônicas foi utilizado o carbonato de sódio PA.

O sal quaternário de amônio comercial utilizado foi o cloreto de cetil trimetil amônio.

Os solventes utilizados para avaliar os inchamentos foram: álcool etílico absoluto grau farmacêutico, tolueno PA e óleo diesel não aditivado.

Para a preparação das argilas organofílicas foi utilizado o método que se encontra descrito na referência<sup>(5)</sup> e consiste basicamente das seguintes etapas: a) desagregação da argila em almofariz; b) dispersão da argila em água; c) aquecimento da dispersão e adição de carbonato de sódio; d) adição, após resfriamento natural, do sal quaternário de amônio; e) filtração; f) secagem e desagregação.

As argilas organofílicas em estudo foram submetidas aos seguintes ensaios de caracterização: difração de raios-X, espectrofotometria no infravermelho e inchamento de Foster em etanol, tolueno e óleo diesel.

## Resultados e Discussão

### Difração de Raios-X

Os difratogramas apresentados na Figura 1, ilustram os resultados das mostras: argilas esmectíticas chocolate natural organofílica e chocolate comercial organofílica, como recebida e após ser submetida a procedimento de troca usando-se o sal quaternário de amônio.

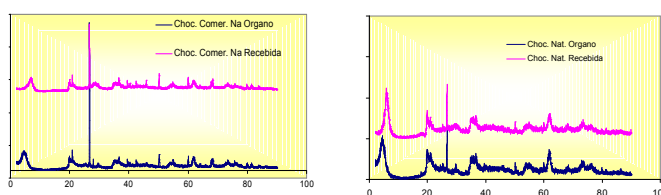
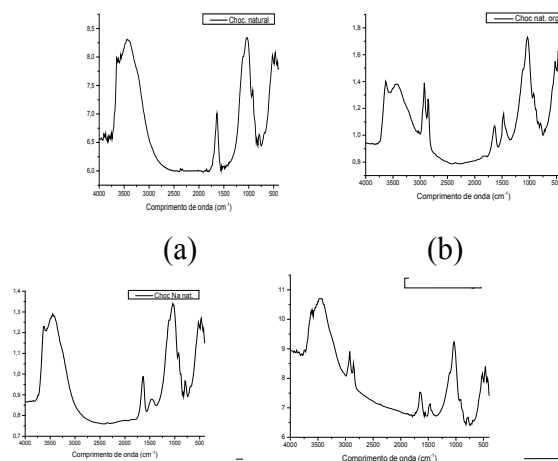


Figura 1. Difratogramas das amostras Chocolate Comercial e Chocolate Natural

Através da Figura 1, observa-se que as amostras Chocolate Comercial e Chocolate Natural apresentaram difratogramas similares, isto é, nota-se aumento da distância interlamelar  $d_{001}$ , evidenciando a introdução dos cátions quaternários nos espaços interlamelares.

A amostra Chocolate Comercial como recebida apresentou distância interlamelar  $d_{001}$  de 12,6Å (valor dentro da faixa usual das argilas esmectíticas naturais) e após a troca com o sal quaternário de amônio, de 19,1Å. A amostra Chocolate Natural como recebida apresentou distância interlamelar  $d_{001}$  de 14,7Å e após a troca com o sal quaternário de amônio, de 19,1Å.

### Espectrofotometria de infravermelho (IV)



(c) (d)

Figura 2. Difratoogramas das amostras: (a) Chocolate Natural; (b) Chocolate Natural organofílica (c) Chocolate Comercial Na natural; (d) Chocolate Comercial Na organofílica.

Através do espectro de infravermelho das amostras da argila chocolate foram observadas as seguintes absorções: a banda compreendida entre  $4750\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  é característica da presença de umidade no KBr, usado na moldagem da amostra; a aproximadamente  $1640\text{ cm}^{-1}$  temos o pico característico de água adsorvida; a  $1060\text{ cm}^{-1}$  pico característico das ligações Si-O-Si e os picos compreendidos entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  característicos de ligações R-OH. A diferença nas absorções entre as amostras pode ser atribuída a quantidade de material utilizado na preparação das pastilhas de cada amostra

#### Inchamento em etanol, tolueno e óleo diesel

A tabela 1 apresenta os valores obtidos com as amostras após troca catiônica com o sal quaternário de amônio.

TABELA1- Inchamento de Foster, sem e com agitação, das amostras após troca com o sal quaternário de amônio.

Solvente	INCHAMENTO DE FOSTER (ml/g)			
	Chocolate Comercial		Chocolate Natural	
	S/ agitação	C/ agitação	S/ agitação	C/ agitação
ALCOOL	5	6	5	6
TOLUENO	7	7	6	6
DIESEL	4	4	3	5

As amostras apresentam inchamentos similares em álcool, com e sem agitação, com valores variando entre 5 e 6 ml/g. Esses valores de inchamento em etanol são similares aos obtidos por Valenzuela-Díaz com diversas argilas esmectíticas brasileiras trocadas com o sal cloreto de bezil dodecil dimetil amônio<sup>(5)</sup>.

Em tolueno, com e sem agitação, as amostras apresentaram inchamentos entre 6 e 7 ml/g. esses valores são significativamente inferiores aos obtidos por Valenzuela-Díaz ( em torno de 40 ml/g) com diversas argilas esmectíticas brasileiras trocadas com o sal cloreto de bezil dodecil dimetil amônio<sup>(5)</sup>. A diferença é devida, possivelmente, à ausência do radical benzil no sal utilizado neste trabalho.

Em óleo diesel com e sem agitação foram obtidos valores de inchamento entre 3 e 5 ml/g. Esses valores são inferiores aos obtidos por Valenzuela-Díaz utilizando uma argila verde-clara da Paraíba e os sais quaternários de amônio cloreto de benzil dodecil dimetil amônio e cloreto

de dimetil di sebo hidrogenado de amônio<sup>(7)</sup>, onde se obtiveram inchamentos em óleo Diesel, sem e com agitação, variando entre 10 e 21ml/g.

#### Conclusão

Os materiais organofílicos sintetizados evidencia a intercalação dos cátions quaternários de amônio entre os espaços interlamelares dos argilominerais esmectíticos constituintes das bentonitas utilizadas. Os materiais organofílicos obtidos apresentaram inchamento em etanol, tolueno e óleo Diesel, variando entre 3 e 7ml/g. Os inchamentos em tolueno e óleo Diesel são inferiores aos obtidos anteriormente com argilas da Paraíba e outros sais quaternários de amônio.

Os inchamentos em etanol são similares aos obtidos anteriormente com outras argilas da Paraíba, usando-se outro tipo de sal quaternário de amônio.

#### Referências

- [1] SILVA, A. A E COLABORADORES, Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonitas de Campina Grande, Paraíba, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002;
- [2] JORDAN, J. W., Organophilic bentonites: I. Swelling in organic liquids, J. Phys. Coll. Chem., 53(2), 294-306 1949.
- [3] RAMOS VIANNA, M.M.G.; VIEIRA JOSÉ, C.L.; PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M.; VALENZUELA DÍAZ, F.C.Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002;
- [4] JOSÉ, C.L.V.; RAMOS VIANNA, M.M.G.; PINTO, C.A.; VALENZUELA DÍAZ, F.R.; BÜCHLER, P.M.Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos contendo fenol. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002;
- [5] VALENZUELA-DÍAZ, F.R., MOURÃO, W.S.B, COELHO, A.C.V., SOUZA-SANTOS, P. - Obtenção de algumas argilas organofílicas; Influência da concentração das dispersões aquosas de partida. CD ROM Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre, 1998.
- [6] VALENZUELA-DÍAZ, F. R. - Obtenção, 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,  
São Paulo,. Orientador Prof. Dr. Pêrsio de Souza  
Santos,1994.

[7] VALENZUELA-DÍAZ, F. R. –Preparation of  
organophilic clays from a Brazilian smectitic clay,  
Key Eng. Materials, 189-191, 203-207-2001.