

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA USO EM NANOCOMPÓSITOS

A. M. D. Leite, K. C. Nóbrega, D. D. de Souza, E. M. Araújo, T. J. A. de Mélo
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG
Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba
amandamelissa.lins@yahoo.com.br
Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Laboratório de Engenharia de
Materiais – LABMat

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo obter argila organofílica a partir de uma argila sódica utilizando o sal Cetremide e caracterizá-la, para que posteriormente, esta possa ser utilizada em nanocompósitos. Os resultados obtidos após caracterização por difração de raios-x indicaram um deslocamento da distância interplanar basal de 12,81 Å para 18,48 Å. Após o tratamento com o sal orgânico e através do teste de inchamento de Foster, verificou-se que, exceto no solvente metanol, a argila organofílica apresentou médio inchamento (com e sem agitação), observou-se que nos demais solventes orgânicos (acetona, diesel e gasolina) a argila apresentou altos inchamentos (com e sem agitação). Logo, houve um aumento expressivo da distância interlamelar da argila depois da organofilização evidenciando a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre as camadas da mesma comprovando a hidrofobicidade da argila organofílica sintetizada, pois esta se dispersou e inchou em compostos orgânicos.

Palavras-chave: argila organofílica, nanocompósitos, caracterização, solventes.

INTRODUÇÃO

As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, têm ocupado espaços importantes em diferentes tipos de indústrias, e as suas propriedades específicas fazem com que, a cada dia, a diversidade de seu uso seja incrementada. Estas propriedades resultam dos diversos grupos de argilominerais que as constituem. Seus retículos cristalinos, suas diversas composições químicas, suas possibilidades de substituição isomórfica, que permitem a modificação catiônica e sua organofilização, somam outra fração de aplicabilidade. Além disso, suas características naturais de baixa granulometria, sem necessidade de moer, proporcionam áreas específicas de valores significativos, alcançando uma grande capacidade de interação física, química e, conseqüentemente, catalítica. Sua

dispersão em água e diversos solventes, e as características reológicas resultantes, somado ao fato de serem facilmente extraíveis e de baixo custo, justificam as tendências da demanda mundial. Nesta última década elas têm sido empregadas com sucesso como elemento de reforço em matrizes poliméricas, dando origem aos chamados “nanocompósitos”, que constituem a inovação mais significativa da indústria de transformação de plásticos⁽¹⁾.

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar⁽²⁾.

Quando há predominância de um tipo de cátion, por exemplo, sódio ou cálcio a bentonita é chamada pelo cátion como sódica ou cálcica, quando não há preponderância de um tipo de cátion a bentonita é chamada de policatiônica⁽³⁾.

O Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no mundo, sendo responsáveis por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). As maiores reservas mundiais localizam-se nos Estados Unidos, no estado de Wyoming. As maiores reservas brasileiras estão localizadas nos estados da Paraíba e do Paraná, com respectivamente 55 e 24% do total disponível⁽⁴⁾.

Em 2007, a produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 29.647 t. O estado da Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira, seguido por São Paulo com 7,3%, Bahia com 3,9%, e Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, 14 empresas exploram argilas bentonitas no país. No ano de 2007 houve uma diminuição de 21% na produção de bentonita bruta no Brasil em relação a 2006, resultado da paralisação da lavra, por razões técnicas e econômicas, de 2 empresas localizadas em Boa Vista/PB⁽⁴⁾.

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica e, 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 aquosas as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas⁽⁵⁾. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica⁽⁶⁾.

Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica⁽⁷⁾.

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⁽⁸⁾.

No caso das argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos poliméricos observa-se que o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da sua polaridade, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto para polímeros apolares argilas de menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares como polipropileno e polietileno as argilas são geralmente modificadas com haletos de diestearil dimetil amônio enquanto para polímeros polares como a poliamida, o poli(tereftalato de etileno), as argilas são modificadas com haletos de alquil benzil dimetil amônio ou haletos de alquil dimetil hidroxietil amônio⁽⁹⁾.

Neste trabalho, a argila organofílica foi preparada utilizando um sal quaternário de amônio e caracterizada por difração de raios-X (DRX) e teste de inchamento de Foster com o propósito de incorporá-la posteriormente em nanocompósitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizada a argila bentonítica sódica de cor creme clara, fornecida em pó, pela Bentonisa do Nordeste S.A, localizada no município de Boa Vista/PB e o sal quaternário de amônio brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide), fornecido no estado sólido e fabricado pela Vetec/SP.

Métodos

Para a obtenção da argila organofílica utilizando o sal brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide), foram preparadas dispersões contendo 1200 mL de água destilada para 24 g de argila. Inicialmente, um becker contendo 1200 mL de água destilada foi colocado sobre um aquecedor até atingir uma temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, a argila (24 g) e a solução contendo 23,625 g de água destilada e 7,875 g do sal quaternário de amônio foram adicionadas aos poucos e com agitação mecânica concomitante e contínua onde permaneceram por 20 min. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 h. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2000 mL de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa de ar circulante a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 h. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz e do moinho de bolas até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($\phi = 0,074\text{ mm}$) para serem posteriormente caracterizados.

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 da Shimadzu, utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de $1,5^{\circ}$ a 30° e velocidade de varredura de $2^{\circ}/\text{min}$.

O teste de inchamento de Foster consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0 g de argila organofílica em 50 mL do solvente contido em proveta de 100 mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5

minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: metanol (Vetec), acetona (Merck), óleo diesel e gasolina comerciais (Petrobras).

Toda a metodologia deste trabalho foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande/PB.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios-X da argila bentonítica sódica sem tratamento (ABS) e da argila organofílica (ABSO).

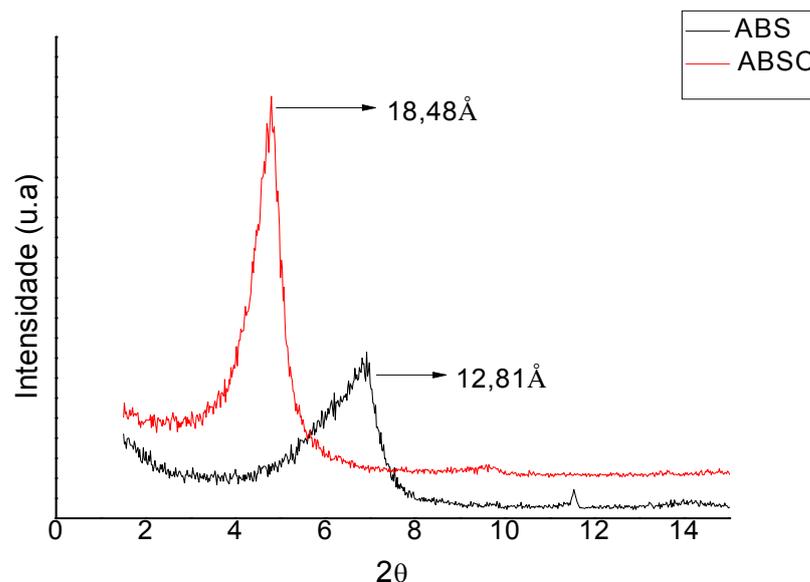


Figura 1: Difratogramas de raios-X da argila bentonítica sódica sem tratamento (ABS) e da argila organofílica (ABSO).

Por meio da Figura 1 é possível verificar que a argila bentonítica sódica sem tratamento apresenta reflexão do grupo da esmectita que corresponde à distância basal (d_{001}) de 12,81 Å.

Quando a argila sem tratamento é organofilizada com o sal quaternário de amônio ocorrem modificações nos espaçamentos basais da mesma, ou seja, deslocamento do pico para ângulos menores. Tal afirmação pode ser confirmada por

meio do difratograma referente à argila organofílica (Figura 1), no qual se observa um aumento na distância interlamelar da argila para 18,48 Å.

O aumento expressivo nos espaços interlamelares e, conseqüentemente, na distância basal (d_{001}) da argila obtida após tratamento com o sal orgânico, evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila, formando assim a argila organofílica.

Teste de Inchamento de Foster

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as seguintes avaliações apresentadas na Tabela 1 para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 1: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster⁽¹⁰⁾.

Inchamento	Faixa (mL/g)
Não inchamento	Igual ou inferior a 2
Baixo	3 a 5
Médio	6 a 8
Alto	Acima de 8

Na Figura 2 estão apresentados os resultados referentes ao teste de inchamento de Foster utilizando como adsorvente, a argila bentonítica sódica organofílica (ABS0), sem e com agitação, nos solventes orgânicos metanol, acetona, diesel e gasolina.

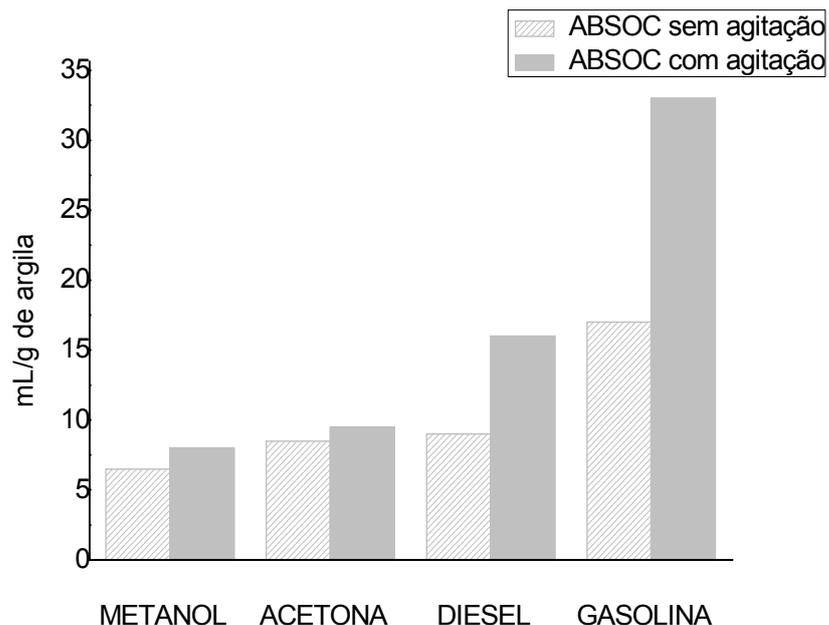


Figura 2: Inchamento de Foster utilizando a argila bentonítica sódica organofílica (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, em relação à Tabela 1, observa-se que a argila bentonítica sódica organofílica apresenta médio inchamento (sem e com agitação) no solvente metanol e alto inchamento nos solventes acetona, diesel e gasolina (sem e com agitação).

A Tabela 2 apresenta os resultados numéricos obtidos no teste de inchamento de Foster.

Tabela 2: Resultados numéricos obtidos para o teste de inchamento de Foster utilizando a argila bentonítica sódica organofílica (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

SOLVENTES	METANOL	ACETONA	DIESEL	GASOLINA
Sem agitação (mL/g)	6,5	8,5	9,0	17,0
Com agitação (mL/g)	8,0	9,5	16,0	33,0

Esse teste visa a avaliação da hidrofobicidade da argila organofílica, ou seja, o quanto ela se dispersa e incha em compostos orgânicos. Os resultados dos inchamentos da argila organofílica, apresentados na Tabela 2, comprovaram o caráter hidrofóbico da argila bentonítica sódica organofílica, perante os altos inchamentos (expansões) conseguidos, principalmente para os inchamentos com agitação, mostrando, portanto, que esta argila tem potencial para ser utilizada como adsorvente dos solventes orgânicos testados⁽¹¹⁾.

CONCLUSÕES

Argila organofílica foi obtida a partir de uma argila sódica com o sal orgânico Cetremide e caracterizada por difração de raios-X (DRX) e teste de inchamento de Foster com o intuito de utilizá-la posteriormente em nanocompósitos. Os resultados obtidos por meio da técnica de DRX mostraram a evidência da intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura da argila e por meio do inchamento de Foster constatou-se que a argila organofílica apresentou maior afinidade no solvente gasolina.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonisa do Nordeste S.A/PB, ao LABMat - Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, ao CNPq/PIBIC, ao MCT/CNPq e à CAPES/PROCAD-NF, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Zanini, A. E.; Santos, I. T. Q. P.; Mesquita, G. S.; Martins, R. M. S. T.; Santos, S. V. A.; Carvalho, L. H.; Embiruçu, M., Seleção e purificação de argilas bentoníticas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: separação por fluxo cruzado, Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-409-004.pdf>, Acesso em: março, 2010.
2. Pereira, K. R. O.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela Díaz, F. R., Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 2.2, p. 01-08, 2007.

3. Souza Santos, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.
4. Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf>, Acesso em: dezembro, 2009.
5. Valenzuela Díaz, F. R., Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic clay, Key Engineering Materials, vol. 189-191, p. 203-207, 2001.
6. José, C. L. V.; Pinto, C. A.; Valenzuela Díaz, F. R.; Büchler, P. M., Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo, p. 1685-1695, 2002.
7. Qutubuddin, X. F., Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorilonita nanolayers in polystyrene, Polymer 42, p. 807-813, 2001.
8. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Oliveira, A. D.; Mélo, T. J. A., Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional, Cerâmica 52, p. 264-268 (2006).
9. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R., Organoclays: properties, preparation and applications, Applied Clay Science 42 (2008) 8-24.
10. Vianna, M. M. G. R.; José, C. L. V.; Pinto, C. A.; Büchler, P. M.; Valenzuela Díaz, F. R., Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo, p. 1860-1871, 2002.
11. Cabral, S. B.; Rodrigues, S. C. G.; Pereira, K. R. O.; Valenzuela Díaz, F. R.; Rodrigues, M. G. F., Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 4.3, p. 21-28, 2009.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF USE ORGANOCCLAY IN NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

The aims of this work is to obtain organoclay from a clay using sodium salt Cetremide and to characterize its, so that later it can be used in nanocomposites. The obtained results after characterization by X-ray diffraction indicated a shift of the interplanar basal distance of 12.81 Å to 18.48 Å. After treatment with the organic salt and by testing for Foster swelling, it was found that except in the solvent methanol, the organoclay showed medium swelling (with and without agitation). It was observed that the other organic solvents (acetone, diesel and petrol) presented high swelling clay (with and without agitation). Then, there was a significant increase in the clay interlayer distance after organophilization showing the effective intercalation of quaternary ammonium cations among the layers of the clay showing the hydrophobicity of the synthesized organoclay, because this was dispersed and swelled in organic compounds.

Keywords: organoclay, nanocomposites, characterization, solvents.