

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA PARA A FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PELMD/MMT

Santos, J. J. M.; Silva, B.L.; Araújo, I. J. C.; Medeiros, A. M.; Melo, J. D. D.;  
Paskocimas, C. A.

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil

Rua: Nova Olinda Nº 142, Parque de Exposições, Natal-RN / bismarckengmat@hotmail.com

### RESUMO

*Neste trabalho, utilizamos o polietileno linear de média densidade (PELMD) como matriz polimérica e introduzimos, como reforço para aumentar as propriedades mecânicas e térmicas, a bentonita verde da jazida de Boa Vista/PB, rica em montmorilonita (MMT), previamente caracterizada por DRX, que passou por 3 etapas de purificação. Na primeira etapa foi feita uma limpeza através de lavagem e filtração para a retirada do material grosseiro (areia e matéria orgânica), seguido de um ataque ácido. Na segunda, utilizou-se o tensoativo quaternário de amônio, com a finalidade de aumentar a distância entre as lamelas do MMT, e na terceira foi retirada a água residual, utilizando o álcool etílico absoluto, finalizando o processo de purificação. Em seguida, a argila foi introduzida na matriz polimérica através da técnica de polimerização por intercalação em solução e caracterizada por DRX e MET. Através da análise de imagem de MET foi possível observar uma esfoliação parcial nas lamelas de montmorilonita.*

**Palavras-chave:** Polietileno linear de média densidade; Montmorilonita; Tensoativo quaternário de amônio; Caracterização.

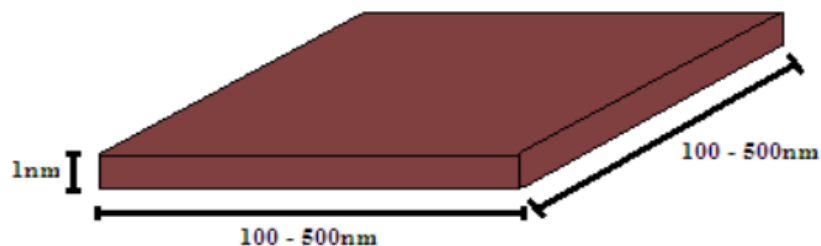
## INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos polímero/silicatos lamelares foram a primeira classe de nanomateriais relatados na literatura por Blumstein em 1961, o qual polimerizou monômeros vinílicos intercalados na montmorilonita <sup>(1)</sup>. Em 1990, a Toyota Central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia na obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita; comprovando assim ganhos significativos nas propriedades mecânicas, de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro <sup>(2,3)</sup>. Atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos concentram-se na área automobilística e de embalagens. Outra aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos no recobrimento interno em dutos de aço utilizados na indústria do petróleo, para diminuir o processo de corrosão interna, depósitos de materiais orgânicos e inorgânicos, permeação de gases e diminuição na substituição dos dutos de aço.

A evolução das técnicas de síntese e a possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica tornaram possível a mistura de resina polimérica com partículas inorgânicas dispersas com dimensões nanométricas ( $\leq 100$  nm).

As nanocargas inorgânicas mais utilizadas são os filossilicatos (principalmente a montmorilonita), nanotubos de carbono ou aditivos como sílica ou carbonato de cálcio. A grande área superficial e alta razão de aspecto da montmorilonita (Figura 1) são responsáveis pela maior interação nanocarga/matriz, resultando no melhoramento final das propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama, dos nanocompósitos <sup>(2)</sup>. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição das nanopartículas, que para os nanocompósitos são geralmente de 2% a 10% de carga (base massa).

A dispersão e distribuição adequada da nanocarga dispersa na matriz polimérica, sem presença de aglomerados, são de fundamental importância para melhorar as propriedades do nanocompósito <sup>(4)</sup>.



**Figura 1.** Razão de aspecto da montmorilonita.

Uma das soluções consideradas para o problema da corrosão é a aplicação de recobrimentos internos nos dutos. Os nanocompósitos poliméricos, reforçados com argilas (montmorilonita), apresentam grande potencial para este tipo de aplicação, com possibilidade de melhoria das propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e de estabilidade dimensional dos materiais poliméricos de recobrimento. Sabe-se que as principais técnicas de processamento de nanocompósitos são: Polimerização “*in situ*”; Intercalação em solução e Intercalação no estado fundido <sup>(5)</sup>. Neste trabalho, o segundo método foi utilizado para produção dos nanocompósitos. Na técnica, a argila é esfoliada em lamelas individuais utilizando um solvente onde o polímero (ou pré-polímero no caso de polímeros insolúveis) seja solúvel. O polímero é adsorvido sobre as lamelas separadas, e quando o solvente evapora, o nanocompósito é obtido com estrutura intercalada ou esfoliada. A limitação desta técnica é a necessidade do uso de grandes quantidades de solventes para garantir uma boa dispersão da argila e a necessidade da utilização de polímeros solúveis em solventes convencionais <sup>(6)</sup>.

O objetivo do presente trabalho é investigar a influência da adição da argila bentonita na formação de nanocompósitos de polietileno linear de média densidade (PELMD)/ Montmorilonita (MMT) aplicados no recobrimento interno em dutos de aço empregados na indústria de petróleo, abordando a caracterização e as principais etapas de preparação desta argila para introdução na matriz polimérica. O efeito do tratamento da argila nas propriedades do nanocompósito também foi investigado por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste trabalho, nanocompósitos de Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) e argila bentonita rica em filossilicato montmorilonita (MMT) foram produzidos via intercalação em solução e no estado fundido. No procedimento experimental foram utilizados os seguintes materiais:

### Argila

A argila bentonita utilizada neste trabalho foi a verde-lodo, que é uma argila esmectítica policatiônica e que foi extraída da mina Bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande - PB.

### Peróxido de Hidrogênio

Peróxido de Hidrogênio, fabricado pela CROMATO PRODUTOS QUÍMICOS LTDA (CRQ) foi utilizado para a remoção da matéria orgânica.

### Álcool

Na remoção da água existente na superfície da argila, foi utilizado Álcool Etílico Absoluto, fabricado pela CHEMCO Indústria e Comércio Ltda.

### Ácido

Para ativação ácida da argila bentonita, foi utilizado ácido sulfúrico P.A ( $H_2SO_4$ ), fabricado pela PROQUÍMIOS.

### Sal Orgânico

Na preparação da argila organofílica foi utilizado sal quaternário de amônio brometo de (n-hexadecil) trimetil amônio, fabricado pela ALFA AESAR.

### Polímero

Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD), com índice de fluidez (1g/10min), temperatura de fusão (126°C) e densidade (0,936 g/cm<sup>3</sup>) foi utilizado como matriz polimérica.

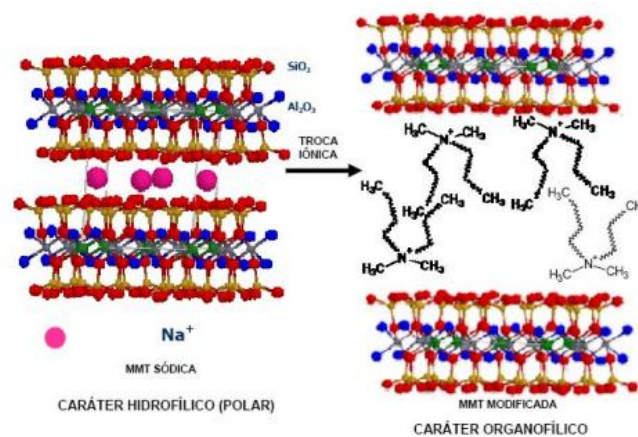
### Solvente Orgânico

Na dissolução dos “pellets” de polipropileno foi utilizado Xileno P.A, fabricado pela CROMATO PRODUTOS QUÍMICOS LTDA (CRQ).

A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Essa técnica, que vem sendo utilizada há cinco décadas <sup>(7)</sup>, consiste na modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa.

A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido.

Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 2.



**Figura 2.** Modificação química da MMT <sup>(6)</sup>.

A preparação da argila organofílica consistiu em três etapas:

Primeira etapa:

Para preparação da argila organofílica, primeiramente, foi realizada uma limpeza, para retirada da matéria orgânica e das partículas de sílica, com a utilização de um misturador com rotação de 1750 rpm, no qual foram adicionados 5 kg de argila bruta, 1 litro de peróxido de hidrogênio e 40 litros de água destilada, que foram homogeneizados por 20 minutos. Após essa etapa, filtrou-se a mistura utilizando um filtro de malha 40  $\mu\text{m}$ , a qual foi colocada em um decantador, permanecendo em repouso por 24 horas na temperatura ambiente. As partículas

de sílica e toda a parte grosseira depositada no fundo do decantador foram descartadas. Após esse processo, a mistura foi retirada do decantador e colocada em um recipiente plástico onde foi adicionado  $H_2SO_4$  numa proporção de 40 litros de solução para 1 litro de  $H_2SO_4$ , a fim de se obter caráter ácido, com o propósito de eliminar impurezas minerais indesejáveis da solução obtida na filtração e aumentar a área superficial das lamelas da argila *in natura*.

#### Segunda etapa:

Posteriormente, para se obter a organofilização, foi adicionado sal quaternário de amônio à solução numa proporção de 10:1 (massa de argila seca / sal quaternário), sob agitação de um misturador mecânico com rotação de 1750 rpm, por 40 minutos, o que ocasionou uma troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, tornando hidrofóbicas as superfícies das lamelas individuais. No intuito de retirar o excesso do sal quaternário de amônio foi realizada uma filtração com um filtro de malha 40  $\mu m$ .

#### Terceira etapa:

Por conseguinte, foi utilizado um agitador mecânico, com rotação de 27000 rpm, para homogeneizar a mistura (argila/água destilada). Para a retirada da água destilada existente na superfície da argila, adicionou-se álcool etílico absoluto. A mistura (argila/água destilada/álcool etílico absoluto) foi filtrada com a finalidade de retirar toda a água existente na superfície da argila. O processo de preparação da argila está apresentado na Figura 3.

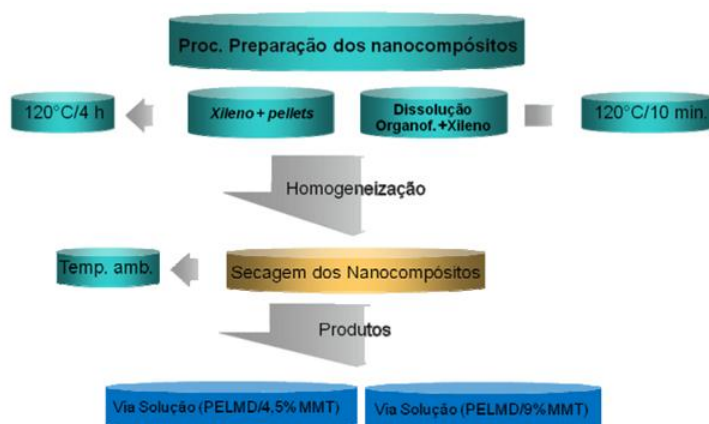


**Figura 3.** Esquema da preparação da argila organofílica.

No processo de preparação de nanocompósitos via solução, a dissolução dos “pellets” de Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) em xileno foi realizada com base na metodologia proposta por AREND (2008), em que se utilizou uma proporção de 95% de polipropileno e 5% de xileno. No presente trabalho foram utilizados 375 ml de solvente para 30 g de PELMD, obtendo-se uma porcentagem volumétrica de 2,99%. Um sistema de refluxo fechado a uma temperatura de 120°C/4 horas foi utilizado.

Para ocorrer a dispersão da argila tratada com álcool em xileno foram realizados os seguintes processos: i) homogeneização em um misturador da argila tratada com álcool etílico absoluto em 100 ml de xileno, utilizando três composições diferentes: a primeira com 1,5 g, a segunda com 3 g e a terceira com 15 g; ii) as composições foram aquecidas em um agitador mecânico a uma temperatura de 120°C/10 min.

As misturas dos “pellets” dissolvidos no sistema de refluxo por 4 horas com as composições das argilas, descritas no parágrafo anterior, foram processadas em um agitador mecânico com rotação de 27000 rpm, em um tempo estipulado de 10 minutos de acordo com testes e avaliações prévias. Dois nanocompósitos com diferentes concentrações de MMT, o primeiro com 4,5% em massa de argila, o segundo com 9% em massa de argila, foram produzidos via solução. Na produção dos nanocompósitos via solução, as misturas foram depositadas em uma placa de vidro para secagem em temperatura ambiente por 24 horas, havendo assim a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a formação dos nanocompósitos contendo 4,5% e 9% de MMT, representado na Figura 4.



**Figura 4.** Esquema do processo de produção do concentrado.

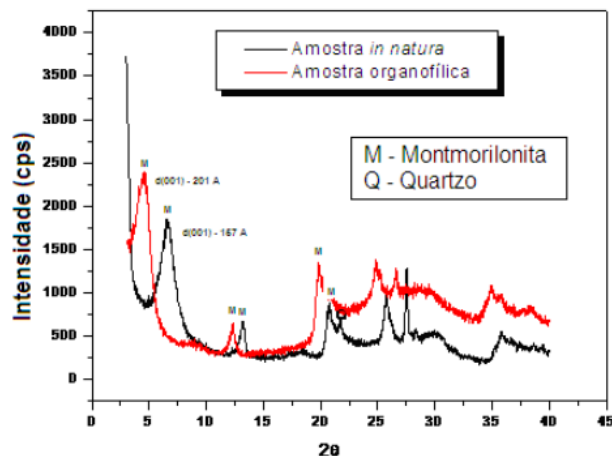
No processo de análise de DRX foi utilizado um difratômetro da marca XRD-6000 Shimadzu, com radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, varredura entre ângulos de 2 a 40° e velocidade de varredura de 1°/min. A difração de Raios-X é a técnica mais utilizada para caracterizar materiais híbridos de surfactantes e argila. A técnica permite avaliar, através do método comparativo, se houve ou não um aumento nos espaçamentos basais ( $d_{(001)}$ ) da argila não modificada quando comparados com a argila modificada quimicamente. Quando a molécula orgânica é intercalada, verifica-se um aumento entre as lamelas, através do deslocamento do pico da MMT para a esquerda, confirmando assim o processo de organofilização. Em difratogramas de raios-X de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, entretanto, o que vai identificar o pico característico da montmorilonita sódica ou cálcica vai ser o pico com maior altura. A água adsorvida entre as lamelas de argilas parcialmente organofílicas também proporciona a separação das camadas e o aparecimento de novos picos. Um Microscópio Eletrônico de Transmissão da marca PHILIPS, modelo CM120, com uma tensão aplicada de 120 kV e uma câmara CCD acoplada ao equipamento, possibilitou avaliar, através de amostras de nanocompósitos retiradas do fio extrudado contendo 4,5% em massa de argila filmes, a disposição das lamelas de argila na matriz polimérica. Os ensaios mecânicos de tensão-deformação foram conduzidos sob tração, em um equipamento DMA Q800, fabricado pela TA instruments, seguindo as normas ASTM D882-09 e ASTM D5026-06. Foram realizados os ensaios em corpos de prova de filmes, com dimensões de aproximadamente 10 mm x 5 mm x 0,09 mm, submetidas a uma taxa de deformação constante de 10%/min, a temperatura ambiente.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização dos nanocompósitos (PELMD/MMT)

Os resultados das análises de DRX da argila bentonítica Verde Lodo *in natura* e a argila organofílica tratada estão mostrados na Figura 5.





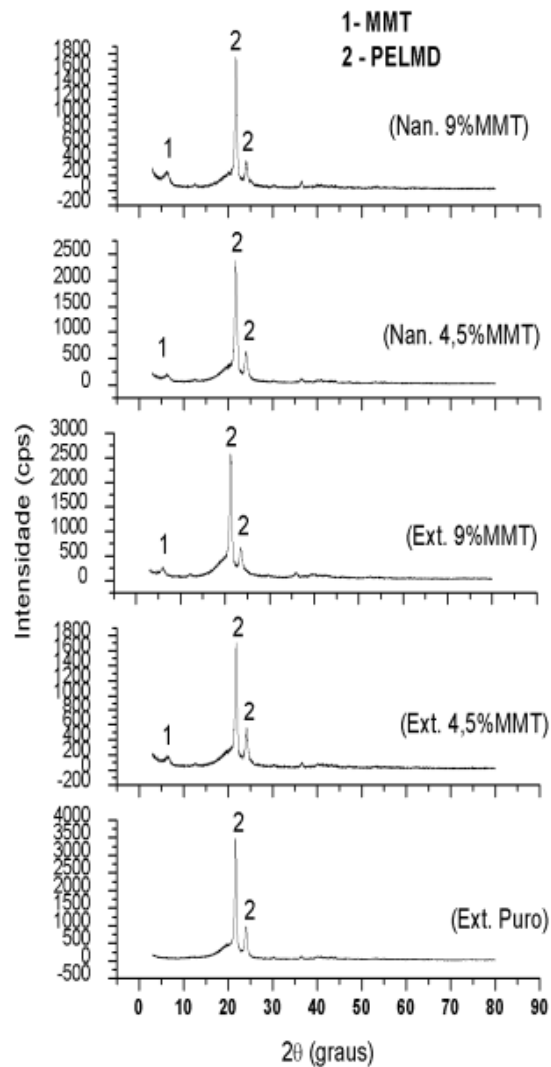
**Figura 5.** Difratograma das amostras de argila bentonítica in natura organofílica.

Observa-se na Figura 5 que após a limpeza e tratamento da argila bentonítica *in natura*, o pico característico do quartzo desaparece por completo, ficando somente os picos da Montmorilonita. Após o tratamento da argila *in natura* com o sal quaternário de amônio notou-se nitidamente no difratograma mostrado na Figura 5, que houve um aumento na distância interlamelar da argila tratada com sal quaternário de amônio quando comparada com argila *in natura*. O difratograma mostrou que os resultados do espaçamento basal  $d(001)$  são de 15,7 Å (*in natura*) e de 20,1 Å para a argila organofílica, ou seja, o pico característico da montmorilonita sofreu um deslocamento no ângulo  $2\theta$  de  $5,61^\circ$  (*in natura*) para  $4,39^\circ$  (organofílica).

Esses resultados sugerem que houve uma intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila. A intercalação ocorre devido à substituição dos cátions da bentonita cálcica, pelos cátions orgânicos do sal quaternário de amônio. Esta troca foi de extrema importância, pois além de igualar a polaridade da superfície das lamelas, poderá facilitar a introdução das moléculas do PELMD nas estruturas da argila.

A Figura 6 apresenta as curvas de DRX dos nanocompósitos obtidos via extrusão e solução, com teores de 4,5% e 9,0% de argila (Montmorilonita). Como observado, os nanocompósitos apresentaram os picos característicos de polietileno. No entanto, o pico característico da montmorilonita organofílica deslocou da posição mostrada na Figura 3 para direita, ou seja, o ângulo  $2\theta$  de  $4,39^\circ$  para aproximadamente  $6,53^\circ$  diminuindo o espaçamento basal para aproximadamente 136 Å. Esse fato provavelmente se deve a volatilização do

álcool etílico absoluto e/ou interação molecular favorável do sal quaternário de amônio com o PELMD seguido de sua migração para matriz polimérica, acarretando uma diminuição do espaçamento interlamelar.



**Figura 6.** Difratoograma das amostras do material confeccionado via solução (Sol. 4,5% e 9% de MMT), via fusão (extrudado 4,5% e 9% de MMT), e o extrudado puro.

Na Figura 7, é apresentada a fotomicrografia de uma amostra extrudada do nanocompósito (PELMD/argila). Foi observada na imagem que as lamelas da montmorilonita estão dispostas paralelamente, ou seja, houve um alinhamento das nanopartículas com sentido do fluxo no processo de extrusão. Pela imagem obtida não se pode definir se houve intercalação e/ou esfoliação das lamelas da montmorilonita na matriz polimérica. Observa-se que os aglomerados têm dimensões com espessuras inferiores a 100 nm. Portanto, o processamento

apresentado, mostrou-se capaz de reduzir o tamanho dos aglomerados de argila dispersas na matriz polimérica, que é fator determinante para as propriedades finais dos nanocompósitos.



**Figura 7.** Micrografia de MET, para a amostra extrudada de PELMD/argila com aumento de 53000x.

## CONCLUSÕES

A utilização do sal quaternário brometo de (n-hexadecil) trimetil amônio, produziu um aumento na distância interlamelar  $d(001)$  da montmorilonita de 15,7 Å para 20,1 Å, deslocando o ângulo  $2\theta$  de  $5,61^\circ$  para  $4,39^\circ$ ; que contribui para a intercalação do PELMD entre a estrutura lamelar da montmorilonita;

As curvas de DRX mostraram que os nanocompósitos apresentaram os picos característicos de polietileno, porém o pico característico da montmorilonita organofílica deslocou da posição mostrada na Figura 3 para direita, ou seja, o ângulo  $2\theta$  de  $4,39^\circ$  para aproximadamente  $6,53^\circ$  diminuindo o espaçamento basal para aproximadamente 136 Å;

Pela caracterização por MET, o material que passou pelo processo de extrusão, apresentou um alinhamento paralelo das nanopartículas no sentido do fluxo no processo de extrusão, mostrando que houve uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e uma esfoliação parcial das lamelas de montmorilonita.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

## REFERÊNCIAS

- [1]. KIM, Y.; WHITE, J.L.; Modeling of Polymer/Clay Nanocomposite Formation, J. Appl. Polym. Sci. 2006, 101, 1657-1663.
- [2]. PAIVA, L.B.; MORALES, A.R., *Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. Polímeros Ciência e Tecnologia*, 2006, v. 16, nº 2, p.136.
- [3]. VARGHESE, S; KOCSIS, K. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*, 2003, 44, 4921-4927.
- [4]. ALEXANDRE, M; DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science. Engineering Reports, 2000, 28, p. 1-63.
- [5]. TOTH, R.; COSLANICH, A.; FERRONE, M.; FERMEGLIA, M.; PRICL, S.; MIERTUS, S.; CHIPELLINI E., Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. *Polymer*, 2004, 45, 8075-8083.
- [6]. SANTOS, K.S, *Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas*. Dissertação de mestrado, UFRGS, 2007.
- [7]. BEALL, G. W.; GOSS, M., Self-assembly of organic molecules on montmorillonite, Appl. Clay Sci., 2004, 27, 179-186.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BENTONITA CLAY FOR FORMATION OF NANOCOMPOSITES

### ABSTRACT

This study we used the linear medium density polyethylene (PELMD) as polymer matrix and introduced, as reinforcement to increase the mechanical and thermal properties, the green bentonite deposit of Boa Vista/PB, rich montmorillonite (MMT), previously characterized by XRD, that passed by three stages of purification. The first stage was to clean by washing and filtering for removal of coarse material (sand and organic matter), followed by an acid attack. In the second, we used the quaternary ammonium surfactant, in order to increase the distance between the layers of MMT, and the third was removed from the wastewater, using absolute ethanol, finishing the purification of process. Then, the clay was introduced into the polymer matrix by polymerization in solution by intercalation and characterized by XRD. The results showed a partial exfoliation, satisfying the increasing properties.

**Keywords:** Linear polyethylene medium density; Montmorillonite; Quaternary ammonium surfactant; Characterization.