



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



## PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE BENTONITA BRASILEIRA PARA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Carlos I. R. de Oliveira<sup>1\*</sup>, Marisa C. G. Rocha<sup>1</sup>, João L. A. N. G. Ferreira<sup>1</sup>, Ana L. N. da Silva<sup>2</sup>, Luiz C. Bertolino<sup>3</sup>

1 – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, RJ, carlosivan@iprj.uerj.br

2 – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro – IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

3 – Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, RJ

**Resumo:** Argila bentonítica proveniente do município de Cubati, PB, foi utilizada para a preparação de uma argila organofílica. Primeiramente, a argila passou por tratamento com cloreto de sódio para obtenção de uma argila homo-iônica sódica. A argila organofílica foi, então, obtida a partir da reação da argila homo-iônica com o sal de amônio quaternário, cloreto de cetiltrimetilamônio. A argila natural e as argilas modificadas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). A análise química mostrou uma redução na concentração da maioria dos óxidos metálicos quando a bentonita foi organofilizada, característica do processo de troca dos cátions por moléculas do sal orgânico. A difração de raios X confirmou a intercalação do sal entre as camadas da argila. Os resultados obtidos por FTIR mostraram a presença de grupos característicos do sal na argila, confirmando assim a obtenção da bentonita organofílica.

**Palavras-chave:** Argila, Bentonita, Sal de amônio quaternário, Bentonita organofílica, Caracterização

### *Organophilization process of Brazilian bentonite for preparation of polymeric nanocomposites*

**Abstract:** Bentonite clay from the municipality of Cubati, PB, was used for the preparation of an organophilic clay. First, the clay was treated with sodium chloride to obtain the homo-ionic sodium clay. The organoclay was, then, obtained from the reaction of homo-ionic clay with the quaternary ammonium salt, cetyltrimethyl ammonium chloride. The natural clay and the modified clays were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The chemical analysis showed a decrease in the concentration of the majority of the metallic oxides when the bentonite was organophilized. This result is characteristic of the metal cation exchange process by organic salt molecules. The X-ray diffraction confirmed the intercalation among the layers of the clay. The results obtained by FTIR showed the presence of the characteristic groups of the salt in the clay, thus confirming the obtaining of organophilic bentonite.

**Keywords:** Clay, Bentonite, Quaternary ammonium salt, Organophilic bentonite, Characterization

### Introdução

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais [1]. Nos últimos anos, o uso de argilas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem recebido uma atenção considerável no meio acadêmico e industrial devido a uma melhoria significativa nas propriedades desses materiais quando comparados às propriedades do polímero puro ou de compósitos convencionais [2,3]. Argilas bentoníticas são as cargas mais utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos por apresentarem características que fornecem a obtenção de

partículas em escala nanométrica e também por possuírem uma razão de aspecto bastante elevada [4]. Além disso, o Brasil apresenta importantes reservas dessas argilas, principalmente no estado da Paraíba. Bentonita pode ser definida como qualquer argila composta predominantemente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico) e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral [5]. Apesar das inúmeras vantagens dessas argilas, o seu uso no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos só é possível após modificação química da superfície desses argilominerais por compostos orgânicos, obtendo-se argilas organofílicas. No presente trabalho, uma argila bentonítica proveniente do município de Cubati, PB, foi modificada organicamente por meio de troca catiônica com cloreto de cetiltrimetilamônio. A argila natural e as argilas modificadas foram caracterizadas por meio de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).

## **Experimental**

### *Materials*

A argila bentonítica JG é proveniente do município de Cubati, PB, e foi fornecida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI). O sal orgânico Dehyquart® A (cloreto de cetiltrimetilamônio) foi fornecido pela Farnos Química Fina (Rio de Janeiro, RJ); o cloreto de sódio PA foi fornecido pela Proquimios (Rio de Janeiro, RJ).

### *Tratamento com cloreto de sódio para a obtenção da argila homo-iônica*

A argila JG natural foi tratada com uma solução de cloreto de sódio. Utilizou-se no tratamento 100 g de argila, 500 g de NaCl e 1000 ml de água deionizada, colocados em um reator de vidro, munido de agitador mecânico. O sistema foi aquecido por meio de um banho-maria com água a 55°C, e mantido sob agitação durante 72 horas. Posteriormente, o produto dessa reação foi centrifugado com água deionizada por 45 min a 2000 rpm, para remoção dos ânions Cl<sup>-</sup>. Verificou-se, através da reação com uma solução de AgNO<sub>3</sub> 0,1 molar, a ausência de cloreto. Em seguida, a argila na forma homoiônica sódica foi seca em estufa com circulação de ar a 60 °C por 48 h, macerada e armazenada em dessecador.

### *Tratamento para a obtenção da argila organofílica*

Para a obtenção da argila organofílica utilizando o sal cloreto de cetiltrimetilamônio, preparou-se uma dispersão contendo 60 g de argila JG homo-iônica sódica, 72 g de cloreto de cetiltrimetilamônio e 1200 ml de água deionizada. A dispersão foi adicionada a um reator de vidro, munido de agitador mecânico. O sistema foi aquecido em um banho-maria com água a 55°C e mantido sob agitação durante 72 horas. Em seguida, o produto foi centrifugado com água deionizada por 45 minutos a 2000 rpm, a fim de se remover os ânions Cl<sup>-</sup> presentes no sal orgânico empregado. A ausência de cloreto foi verificada através da reação com uma solução de AgNO<sub>3</sub> 0,1 molar. A argila organofílica foi seca em estufa com circulação de ar a 60°C, por 48 h, macerada e armazenada em dessecador para posterior caracterização.

### *Caracterização da argila natural e das argilas modificadas*

A análise química da argila natural e das argilas modificadas foi realizada através do método de fluorescência de raios X (XRF) em espectrômetro de fluorescência de raios X WDS, modelo AXIOS (Panalytical). Ácido bórico foi utilizado como aglomerante na proporção 1:0,5 (2 g de

amostra para 1 g de ácido bórico). Os resultados semiquantitativos do teor dos elementos presentes foram calculados e reportados como óxidos e normalizados a 100%.

A difração de raios X das amostras foi realizada em difratômetro Ultima IV (Rigaku Corporation) com varredura  $2\theta$  na faixa de 0,9 a 10°, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  1,54 Å, potência de 40 kV e corrente de 20 mA. Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura de  $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ .

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos a partir de pastilhas de KBr em espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR) Varian, modelo Excalibur 3100. Os espectros foram obtidos com varredura de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

### Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química obtidos por FRX das amostras de argila não modificada (JG natural), da argila modificada com NaCl (JG-Na) e da argila modificada organicamente, com cloreto de cetiltrimetilamônio (JG-Org). Com o objetivo de tornar o espaçamento intercamadas mais homogêneo foi realizada uma troca dos cátions já existentes por um único tipo de íon, o  $\text{Na}^+$ . Os resultados apresentados na Tabela 1 confirmam essa modificação da argila. É possível observar um aumento significativo no teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  após a homo-ionização da argila. Com relação a argila modificada organicamente (JG-Org), os óxidos presentes na argila mostram uma queda em seus teores quando comparados com a argila JG-Na, principalmente os óxidos de cálcio e sódio. A redução significativa no teor desses óxidos indica a intercalação do sal orgânico no espaço interlamelar da argila. O teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  presente na argila JG-Org é de apenas 0,10% (m/m), indicando um alto rendimento na troca dos íons  $\text{Na}^+$  pelos íons  $^+\text{NH}_3\text{R}$ .

Tabela 1: Análise química das argilas JG natural, JG-Na e JG-Org

Óxidos	Massa (%)		
	JG Natural	JG-Na	JG-Org
*PPC	18,86	14,89	31,53
$\text{SiO}_2$	46,2	47,0	38,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27,2	27,4	23,3
$\text{Na}_2\text{O}$	0,28	2,5	0,10
$\text{MgO}$	1,5	1,1	0,89
$\text{K}_2\text{O}$	0,29	0,30	0,24
$\text{CaO}$	1,21	0,85	0,35
$\text{TiO}_2$	0,88	0,98	0,80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,42	4,18	3,07
Cl	0,05	0,63	0,82
Total	99,9	99,8	99,9

\*PPC = Perda por calcinação determinada com a queima a  $1000^\circ\text{C}$ .

### Difração de raios X (DRX)

Com o objetivo de verificar a possível intercalação do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila JG, foi realizada uma análise de difração de raios X (DRX). Os difratogramas de raios X da JG natural, da JG-Na e da JG-Org são apresentados na Fig. 1. A análise de DRX da JG sódica mostrou que a distância interplanar da argila diminuiu de 15,88 para 14,39 Å. A argila JG organofílica mostrou um pico em  $4,42^\circ$ , correspondendo a um valor de distância interplanar de 20

Å. Essa distância interplanar é maior do que aquela apresentada pela JG-Na, que teve distância interplanar de 14,39 Å. A observação desse maior afastamento das galerias da argila parece indicar que possivelmente ocorreu a intercalação do sal quaternário de amônio entre as camadas do silicato.

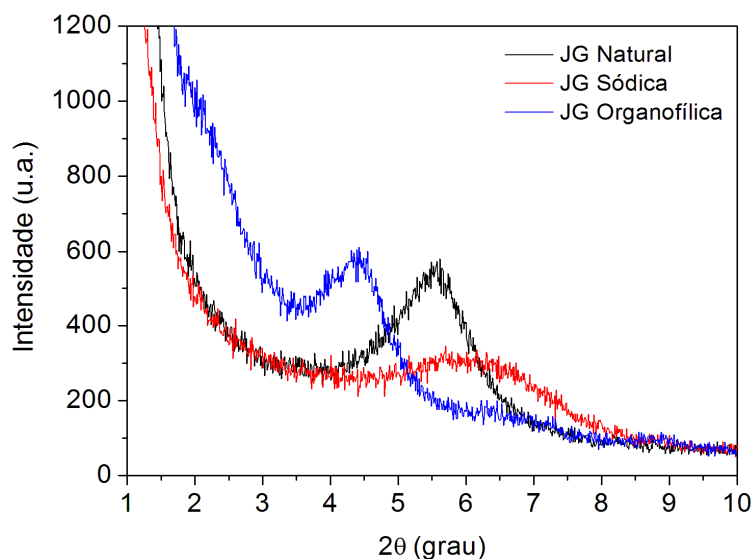


Figura 1: Difrátogramas de raios X da JG natural, da JG sódica e da JG organofílica

#### *Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)*

A Fig. 2 apresenta os espectros de absorção no infravermelho da JG natural (a), da JG sódica (b) e da JG organofílica (c). O espectro da argila natural mostra as principais bandas características da argila bentonita e que foram discutidas em trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa [6]. A bentonita modificada organicamente (JG-Org) mostrou a presença de novas bandas de absorção em:  $2921\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída às vibrações de deformação axial assimétrica das ligações C-H (grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ );  $2850\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de deformação axial simétrica das ligações C-H (grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ) e  $1474\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação angular da ligação C-H (grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ). A observação dessas novas bandas de absorção confirma a intercalação do sal de amônio entre as camadas da argila.

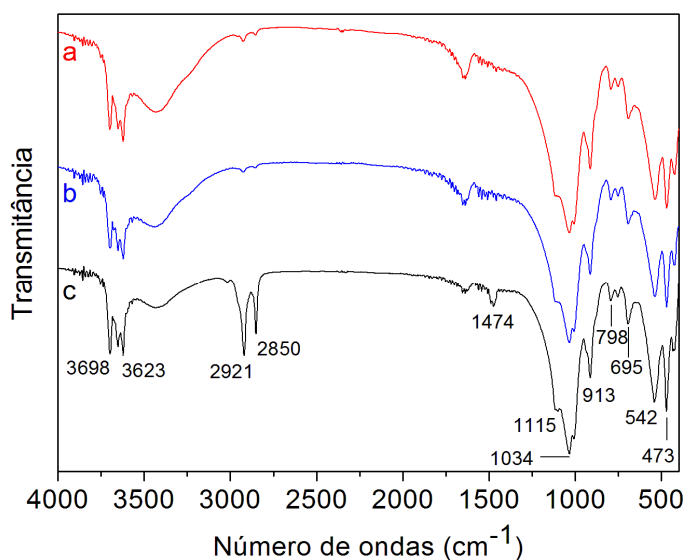


Figura 2: Espectros de absorção no infravermelho da JG natural (a), da JG sódica (b) e da JG organofílica (c)

## Conclusões

Os resultados obtidos por fluorescência de raios X mostraram que a argila bentonita teve a sua composição química alterada após os tratamentos de modificação com NaCl e com o sal quaternário de amônio. A evidência da incorporação e intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura da argila foi verificada por meio da técnica de difração de raios X. O espectro de FTIR da argila modificada com o sal orgânico mostrou a presença de grupos característicos do sal na argila, o que confirma a obtenção da organoargila.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) pela doação da argila usada nesse trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. P. Souza Santos. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Edgar Blücher, São Paulo, 1992, Vol. 2.
2. S.S. Ray; M. Okamoto. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 1539.
3. S.S. Ray; K. Yamada; M. Okamoto; A. Ogami; K. Ueda. *Chemistry of Materials*, 2003, 15, 1456.
4. A.R. Morales; L.B. Paiva; D. Zarrarelli; T.R. Guimarães. *Polímeros*, 2012, 22, 54.
5. E. M. Araujo; T. J. A. Melo. *Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas*, EDUFCEG, 2012.
6. C. I. R. de Oliveira et al. in *Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Cuiabá, 2014.