

## CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ARGILAS BENTONÍTIAS PARA UTILIZAÇÃO COMO NANOCARGAS

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira<sup>1</sup>, Marisa Cristina Guimarães Rocha<sup>1</sup>, Arthur Considera Vogas<sup>1</sup>, Ana Lúcia Nazareth da Silva<sup>2</sup>, Luiz Carlos Bertolino<sup>3</sup>  
carlosivanr@gmail.com

<sup>1</sup>Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 5, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ, <sup>2</sup>Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco J, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, <sup>3</sup>Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, RJ.

### RESUMO

*Argilas de diferentes composições têm sido utilizadas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. No Brasil, entretanto, as argilas bentoníticas se destacam principalmente devido a sua disponibilidade. Os mais conhecidos e estudados jazimentos de argilas bentoníticas estão localizados no estado da Paraíba. No entanto, esses jazimentos estão se exaurindo após dezenas de anos de exploração. Assim, este trabalho tem por objetivo a caracterização física-mineralógica de bentonitas recentemente descobertas no município de Cubati, PB. As amostras passaram por etapa de classificação granulométrica e foram caracterizadas por meio de fluorescência de raios-X, difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Resultados de difração de raios-X indicaram que as amostras são constituídas por argilomineral esmectítico, além de caulinita e quartzo. A caracterização das amostras por FTIR confirmou esses resultados. Resultados de análise química mostraram que as argilas apresentam diferentes cátions trocáveis como cátions predominantes.*

Palavras-chave: argilas, bentonitas, Cubati, caracterização física-mineralógica

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanocompósitos poliméricos têm recebido uma atenção considerável no setor acadêmico e industrial devido a uma melhoria significativa nas propriedades desses materiais quando comparados às propriedades do polímero puro ou de compósitos convencionais <sup>(1)</sup>. Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados pela adição de uma pequena quantidade em peso de cargas inorgânicas (<5%), principalmente argilas, que são finamente dispersas em uma matriz polimérica em escala nanométrica <sup>(2)</sup>.

As cargas mais utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos são as argilas bentoníticas por apresentarem características que fornecem a obtenção de partículas em escala nanométrica e também por possuírem uma razão de aspecto bastante elevada <sup>(3)</sup>. 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 (esmectítico) e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral <sup>(4)</sup>. A bentonita é um aluminossilicato 2:1 que na sua forma natural possui com maior frequência os cátions trocáveis  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ou seja, a ocorrência mais comum é de bentonitas policatiônicas <sup>(5)</sup>. Grande parte das reservas nacionais de bentonita está localizada no estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati.

No presente trabalho, a caracterização física-mineralógica de duas argilas bentoníticas provenientes do município de Cubati, PB, foi realizada. As amostras foram caracterizadas por meio de fluorescência de raios X, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho e análise termogravimétrica.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais

As argilas bentoníticas estudadas no presente trabalho são provenientes da região de Pedra Lavada, localizada no município de Cubati, PB. As amostras foram identificadas como João Gerônimo e Ranufe.

### Peneiração via úmido das argilas

A separação granulométrica das argilas foi realizada pelo método a úmido, onde as amostras foram dispersas em água destilada e posteriormente passadas por peneiras para análise Granutest (ABNT), de 0,053, 0,044 e 0,022 mm. A fração recolhida após passagem pela peneira de 0,022 mm passou por processo de secagem em estufa a 60°C e foi posteriormente desagregada em

um grau de ágata com auxílio de pistilo e homogeneizada. Essa fração foi utilizada na caracterização das argilas.

#### Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X (XRD) das amostras de argilas, obtidos pelo método de pó, foram coletados em um difratômetro de raios X Bruker-D4 Endeavor, equipado com uma fonte de radiação  $\text{CoK}\alpha$  gerada a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram obtidos sob velocidade de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos e coletados de  $4$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).

#### Fluorescência de raios X (XRF)

A análise química das argilas foi realizada através do método de fluorescência de raios X (XRF) em espectrômetro de fluorescência de raios X WDS, modelo AXIOS (Panalytical). As amostras foram preparadas em prensa automática VANEON fazendo uso de um molde de 20 mm, sob pressão de 20 toneladas durante 30 segundos. 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%.

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

Espectros de absorção no Infravermelho das argilas João Gerônimo e Ranufe 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  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica das argilas foi avaliada por termogravimetria em analisador termogravimétrico T.A. Instruments, modelo Q500. Cerca de 10 mg de cada amostra foi analisada. Os ensaios foram efetuados através de aquecimento das amostras de  $30$  a  $700^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de raios X (XRD)

Na Fig. 1 são apresentados os difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó, das amostras estudadas. A caracterização das amostras por difração de raios X visa verificar a existência de minerais acessórios e de argilominerais. Por meio da observação dos difratogramas para ambas as argilas avaliadas, é possível notar a presença predominante de montmorilonita ( $6,7$ ,  $23,21$ ,  $42,08$  e  $73,82^\circ$ ) e de caulinita ( $14,42$ ,  $29,05$ ,  $40,90$ ,  $44,07$ ,  $59,94$  e  $65,06^\circ$ ). Qualitativamente, as amostras apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico.

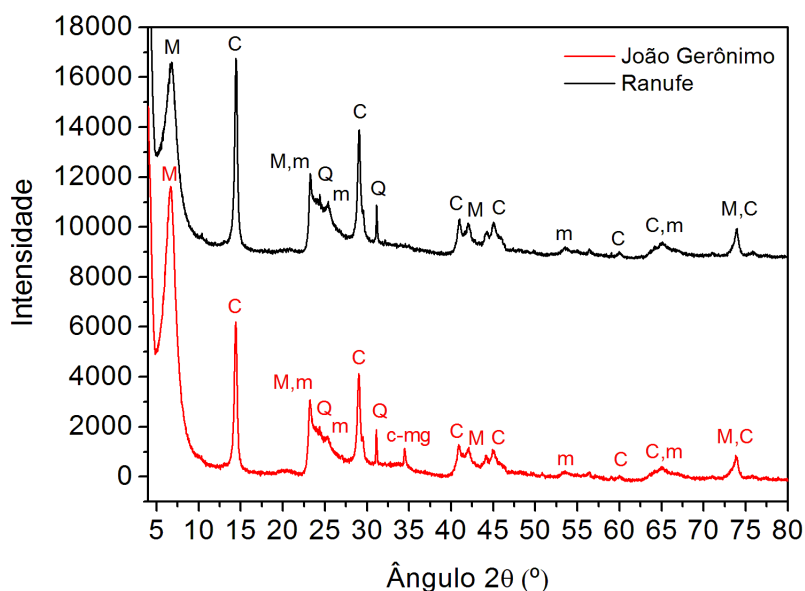


Figura 1 - Difratogramas de raios X das argilas João Gerônimo e Ranufe (M = montmorilonita, C = caulinita, Q = quartzo, m = muscovita, c-mg = calcita-magnesita)

Leite e colaboradores <sup>(6)</sup> caracterizaram argilas bentoníticas provenientes de Campina Grande, Paraíba, por meio de difração de raios X. Os difratogramas mostraram a presença de picos de difração em  $2\theta$  de  $6,68^\circ$  e  $19,91^\circ$  correspondentes aos planos (001) e (020) respectivamente, confirmando a presença de montmorilonita nas amostras. Os dados também mostraram a presença de impurezas como caulinita em  $11,73^\circ$  e  $23,45^\circ$  e quartzo em  $20,87^\circ$  e  $26,67^\circ$  nas argilas bentoníticas avaliadas <sup>(6)</sup>. Nos

difratogramas de ambas as argilas avaliadas, notam-se a presença de quartzo e muscovita. A argila João Gerônimo mostrou ainda a presença de traços de calcita-magnesita, confirmada pela presença de um pico de difração em 34,45°.

#### Fluorescência de raios-X (XRF)

A Tab. 1 apresenta os resultados da análise química obtidos por fluorescência de raios X das argilas avaliadas. Por meio da observação da tabela é possível notar que  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os componentes principais presentes nas argilas. Os teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrados foram de 47,3% e 28% para a argila João Gerônimo e de 49,9% e 31% para a argila Ranufe, respectivamente. O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  encontrado nas argilas está muito próximo, sendo 3,8% para a argila João Gerônimo e 3,1 para a argila Ranufe. Com relação aos outros componentes, as argilas apresentaram traços semelhantes de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 1 – Composição química das argilas João Gerônimo e Ranufe

| Óxidos                  | João Gerônimo (%) | Ranufe (%) |
|-------------------------|-------------------|------------|
| PPC                     | 13,42             | 12,43      |
| $\text{SiO}_2$          | 47,3              | 49,9       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 28                | 31         |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,62              | 0,6        |
| $\text{MgO}$            | 1,7               | 1,1        |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0,04              | 0,02       |
| $\text{SO}_3$           | 0,08              | 0,05       |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0,31              | 0,31       |
| $\text{CaO}$            | 3,7               | 0,46       |
| $\text{TiO}_2$          | 0,94              | 1,05       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 0,02              | 0,02       |
| $\text{MnO}$            | 0,1               | 0,01       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 3,8               | 3,1        |
| Total                   | 100               | 100        |

\*PPC = Perda por calcinação determinada com a queima a 1000°C

O teor de  $\text{CaO}$  observado na argila João Gerônimo, cerca de 3,7%, foi muito superior ao teor desse componente obtido para a argila Ranufe, cujo teor de  $\text{CaO}$  encontrado foi de 0,46%. Esse resultado está de acordo com os resultados observados com a difração de raios X.

### Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Espectros de absorção na região do infravermelho das argilas são mostrados na Fig. 2. É possível observar nos espectros, para ambas as argilas avaliadas, a presença de bandas de absorção em 3693 e 3620  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à deformação axial do grupo estrutural hidroxílico próprio da argila. Bandas de absorção em 3400 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a vibrações de estiramento e angular do grupo OH e que estão relacionadas à água adsorvida e à água de hidratação presente na argila, também podem ser visualizadas nos espectros <sup>(6)</sup>. Bandas de absorção características de argila montmorilonita podem ser observadas na região entre 1115 e 997  $\text{cm}^{-1}$ , característica da ligação Si-O-Si, e em 915 e 793  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes as camadas octaédricas do aluminossilicato <sup>(6)</sup>. O resultado obtido com a caracterização por FTIR está de acordo com os resultados obtidos com a difração de raios X e parece indicar que as argilas são constituídas predominantemente por um argilomineral esmectítico.

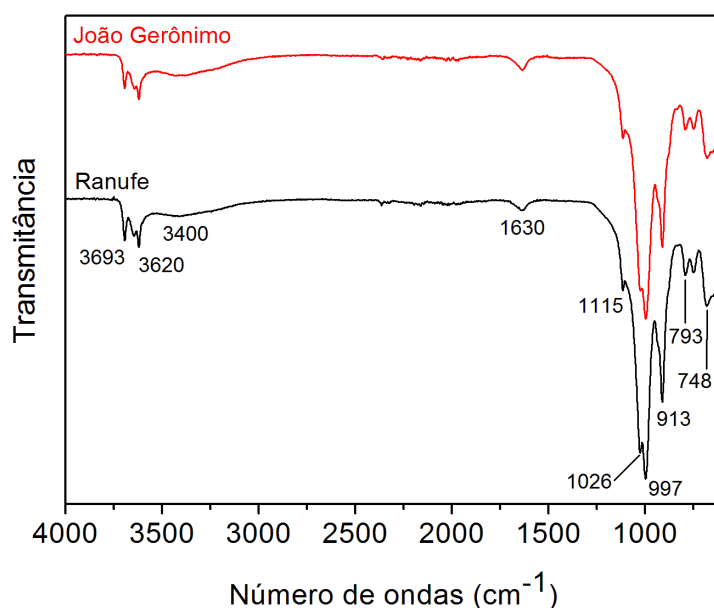


Figura 2 – Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das amostras de argila João Gerônimo e Ranufe

### Análise termogravimétrica (TG)

Os resultados das análises térmicas das argilas naturais João Gerônimo e Ranufe são apresentados na Fig. 3. Pode-se observar que as amostras

apresentaram picos endotérmicos duplos entre 30 e 200°C, relacionados à perda de água livre e adsorvida. Por meio da observação das curvas de análise térmica diferencial das argilas é possível verificar a presença de dois picos endotérmicos nessa faixa de temperatura. O primeiro pico aparece com um máximo em torno de 45°C, enquanto uma leve banda endotérmica pode ser observada com um máximo em torno de 126°C. A presença de picos endotérmicos duplos ou triplos até 200°C está relacionado à presença de água coordenada aos cátions  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , o que parece indicar que as argilas são de natureza policatiônica. As curvas de análise térmica das amostras mostraram uma perda de massa entre 350 e 500°C com máximos em torno de 480°C, que podem ser associados à desidroxilação dos argilominerais presentes nas amostras. Na amostra da argila João Gerônimo é possível notar uma perda de massa entre 550 e 700°C com máximo em torno de 645°C, que também pode estar relacionada à decomposição dos argilominerais.

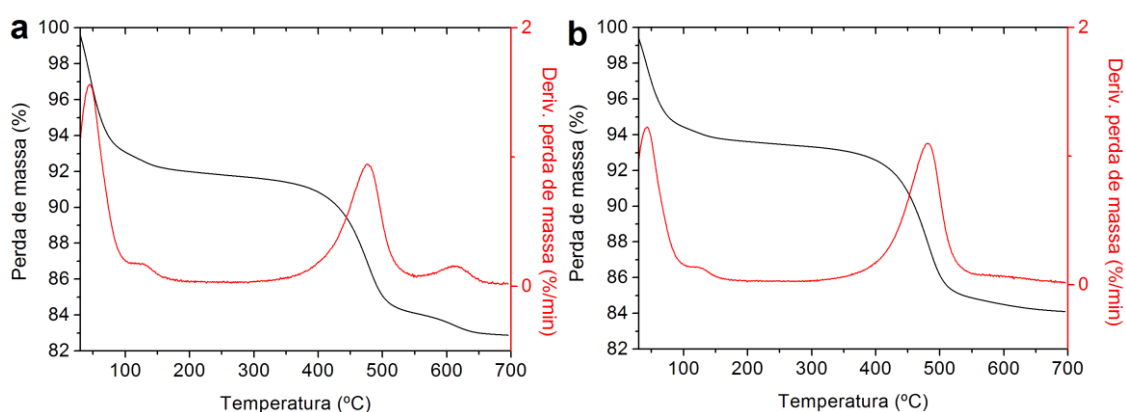


Figura 3 – Curvas de análise térmica das amostras de argila João Gerônimo (a) e Ranufe (b)

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a caracterização das amostras de argilas por diferentes técnicas evidenciaram que ambas as amostras apresentam características físico-mineralógicas semelhantes à de argilas bentoníticas. Os difratogramas de raios X mostraram que as argilas apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. A caracterização das argilas por FTIR confirmou os resultados obtidos com a difração de raios X. Os resultados de XRF mostraram que as duas argilas apresentaram teores dos óxidos muito

semelhantes e que são de natureza policatiônica. A análise termogravimétrica confirmou a natureza policatiônica das argilas.

## REFERÊNCIAS

1. DAS, K., RAY, D., BANERJEE, I., BANDYOPADHYAY, N.R., SENGUPTA, S., MOHANTY, A.K., MISRA, M. Crystalline morphology of PLA/clay nanocomposite films and its correlation with other properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 143-151, 2010.
2. PAUL, D.R., ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
3. MORALES, A.R., PAIVA, L.B., ZATTARELLI, D., GUIMARÃES, T.R. Morphology, structure and mechanical properties of polypropylene modified with organophilic montmorillonite. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 54-60, 2012.
4. ARAUJO, E.M., MELO, T.J.A. **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. Campina Grande : EDUFMG, 2012.
5. LÍBANO, E.V.D.G., VISCONTE, L.L.Y., PACHECO, E.B.A.V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.
6. LEITE, I. F., RAPOSO, C.M.O., SILVA, S.M.L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BENTONITE CLAYS FOR UTILIZATION AS NANOFILLERS IN NANOCOMPOSITES

### ABSTRACT

*Clays of different composition have been used in the development of polymer nanocomposites. However, the utilization of bentonite clays has been emphasized in Brazil, mainly due to their availability. The best known and studied deposits of bentonite clays are located in the state of Paraíba. However, these deposits are becoming exhausted after decades of exploitation. In this context, the aim of this work is to proceed the physical-mineralogical characterization of bentonite clays recently discovered in Cubati, PB. In order to achieve this objective, the samples underwent a particle size classification step and were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. Results of X-ray diffraction showed that the samples are composed of smectite, and kaolinite and quartz. The characterization of the samples by FTIR confirmed these results. Results of chemical analysis showed that the clays have predominantly different exchangeable cations.*

Keywords: clays, bentonite, Cubati, physical-mineralogical characterization