



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

COMPARATIVO DE ARGILAS NACIONAIS PARA USO EM NANOCOMPÓSITOS

Karine Castro Nóbrega, karine.nobrega@hotmail.com¹
Amanda Melissa Damiano Leite, amandamelissa.lins@yahoo.com.br²
Dayanne Diniz de Souza, dayannediniz@hotmail.com³
Edcleide Maria Araújo, edcleide@dema.ufcg.edu.br⁴
Tomás Jeferson Alves de Mélo, tomas@dema.ufcg.edu.br⁵

¹⁻⁵Universidade Federal de Campina Grande, Rua: Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – 58429-900 – Campina Grande – PB

Resumo: *O objetivo desse trabalho foi obter argilas organofílicas a partir de duas argilas bentoníticas regionais com dois diferentes sais orgânicos e caracterizar por difração de raios-x com o intuito de utilizá-las posteriormente em nanocompósitos poliméricos. Para a modificação das argilas (bentonítica sódica e sódica ativada) foram utilizados distintos procedimentos baseados nos tipos de sais quaternários de amônio (Cetremide e Dodigen) visando sintetizar as argilas organofílicas. Os resultados obtidos por DRX confirmaram a intercalação dos grupos característicos dos sais entre as camadas das argilas.*

Palavras-chave: *argilas organofílicas, sais orgânicos, nanocompósitos poliméricos.*

1. INTRODUÇÃO

As argilas são materiais usados pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas. Recentemente o interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, a abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço Souza Santos (1989).

A argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; possuir elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de 2 μm ; quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica; após secagem é dura e rígida e após queima em uma temperatura elevada (superior a 1000 °C) adquire dureza de aço; possui uma capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100 g de argila Souza Santos (1989).

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 Pereira et al (2007).

As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m^2/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações Porto e Aranha (2002).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (2007), as reservas medidas e indicadas oficiais brasileiras medem 41,4 (preliminar) e 27,5 (revisada) milhões de toneladas em 2007. O estado do Paraná tem a maior parte das indicadas (88,2 %). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55 % do total e as paranaenses, 24 %.

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 t. Este montante representa menos 21 % em relação a 2006. A Paraíba produziu 88,5 % de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 7,3 %, a Bahia em terceiro lugar com 3,9 % e, por último, o Paraná, com apenas 0,2 %. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento no país Departamento Nacional de Produção Mineral (2007).

Segundo Souza Santos (1989), 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.

Argilas bentoníticas contendo o sódio como cátion de troca podem ser modificadas com sais quaternários de amônio para a obtenção de complexos argila-compostos orgânicos denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A argila bentonita sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal Souza Santos (1989).

De acordo com Leite et al (2008), os sais quaternários de amônio são responsáveis pela transformação das argilas bentoníticas em organofílicas, introduzindo hidrofobicidade. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de bentonitas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis, assim, os cátions quaternários de amônio com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica.

Devido às afinidades por compostos orgânicos as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas e utilizadas (com índices previstos de crescimento exponenciais) na obtenção de nanocompósitos polímero/argila, com um melhor desempenho e de baixo custo em relação aos materiais já existentes no mercado atual.

Este trabalho faz parte de uma série de pesquisas de obtenção, caracterização de argilas organofílicas e a incorporação em matrizes poliméricas, resultando em nanocompósitos, visando assim seu uso em diversos setores e aplicações. Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas, este estudo propõe obter e caracterizar por difração de raios-x (DRX) duas diferentes argilas

fornecidas pela Bentonisa do Nordeste S.A e Bentonit União Nordeste (BUN), modificadas com dois diferentes sais o Cetremide e o Dodigen, para que posteriormente, estas possam ser utilizadas em nanocompósitos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Argilas

Foram utilizadas 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 a argila B1346 (sódica ativada – MMT) de cor creme, fornecida em pó, pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande-PB.

2.1.2 Sais Orgânicos

Foram utilizados dois sais quaternários de amônio: o Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fornecido no estado sólido e fabricado pela Vetec/SP e o Dodigen 1611 (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), fornecido no estado de gel pela Clariant/PE, cujas estruturas moleculares estão mostradas na Fig. (1).

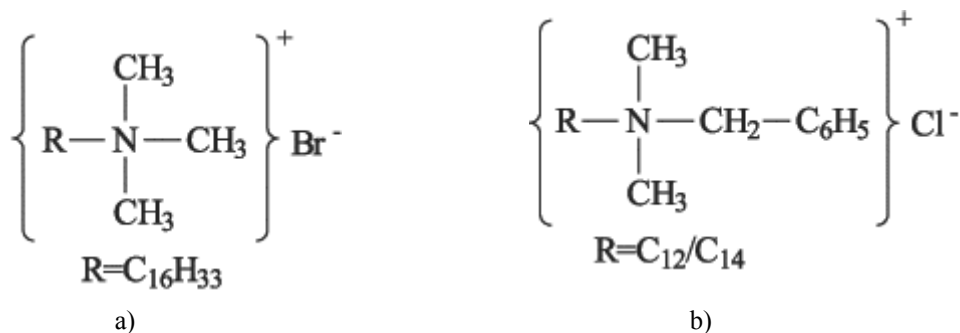


Figura 1. Estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio: a) Cetremide e b) Dodigen. Fonte: Barbosa et al (2006).

2.2 Métodos

2.2.1 Obtenção das Argilas Organofílicas

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 °C ± 5 °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 °C ± 5 °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 (φ = 0,074 mm) para serem posteriormente caracterizados.

Na preparação da argila organofílica com o sal cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), foi adotado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo 800 mL de água destilada e 32 g de argila.

A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 min. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 20,53 g de água destilada e 20,53 g do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por mais 20 min. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito no item anterior.

2.2.2 Caracterização das Argilas por Difração de Raios-X (DRX)

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura (2) estão apresentados os difratogramas de raios-x da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).

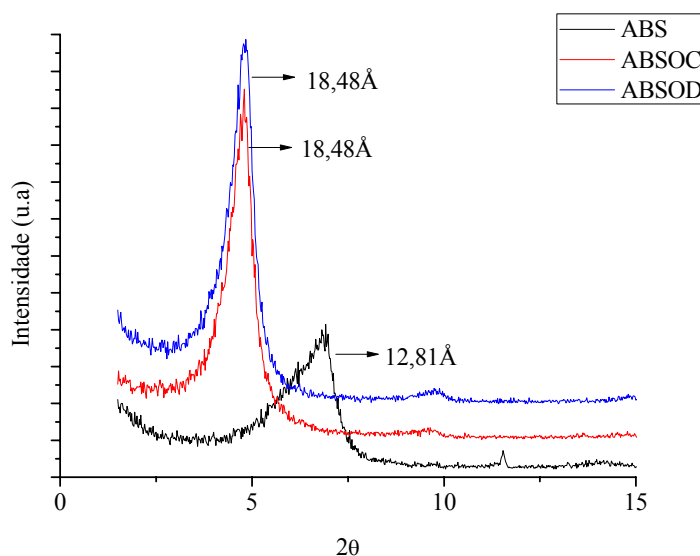


Figura 2. Difratogramas de raios-x da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).

Por meio da Fig. (2) é possível verificar que a argila bentonítica sódica 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 os sais quaternários de amônio ocorrem modificações nos espaçamentos basais da mesma. Tal afirmação pode ser confirmada por meio do difratograma referente às argilas organofilizadas com os sais Cetremide e Dodigen (Fig. (2)), no qual se observa para ambos os sais um aumento na distância interlamelar das argilas para 18,48 Å.

Na Figura (3) estão apresentados os difratogramas de raios-x da argila sódica ativada (MMT) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (MMTOC) e Dodigen (MMTOD).

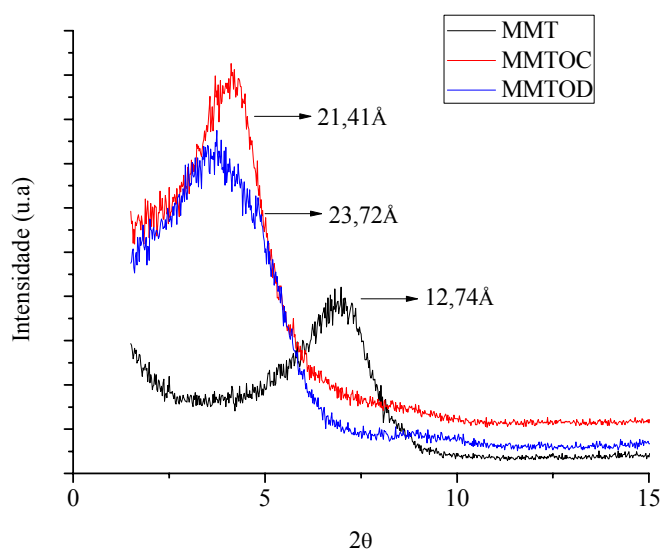


Figura 3. Difratogramas de raios-x da argila sódica ativada (MMT) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (MMTOC) e Dodigen (MMTOD).

A partir dos resultados da Fig. (3), observa-se um aumento da distância interlamelar das argilas organofílicas. Ao comparar com a amostra sódica ativada (MMT), fica evidenciado a intercalação de cátions quaternários de amônio nas camadas da argila. Na amostra MMT, a d_{001} foi 12,74 Å, característico da esmectita; em relação à amostra organofilizada com Cetremide (MMTOC), 21,41 Å, e com Dodigen, 23,72 Å.

O aumento expressivo nos espaços interlamelares e, conseqüentemente, nas distâncias basais (d_{001}) das argilas obtidas após tratamento com os sais orgânicos, evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares das argilas, formando assim as argilas organofílicas.

4. CONCLUSÕES

Argilas organofílicas foram obtidas a partir de duas argilas bentoníticas regionais com dois diferentes sais orgânicos e caracterizadas por difração de raios-x com o intuito de utilizá-las posteriormente em nanocompósitos poliméricos. Os resultados de DRX mostraram que o sal foi intercalado nos espaços interlamelares das argilas bentoníticas tornando-as organofílicas e como os valores das distâncias interplanares basais foram relativamente próximos, sendo mais pronunciado para a argila ativada sódica utilizando sal Dodigen. Portanto, as duas argilas podem ser indicadas para a aplicação em nanocompósitos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonisa do Nordeste S.A/PB, à Bentonit União Nordeste (BUN)/PB, à Vetec/SP, à Clariant/PE, ao LABMat - Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, ao CNPq/PIBIC e ao MCT/CNPq/Universal, pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Maia, L. F.; Pereira, O. D.; Melo, T. J. A.; Ito, E. N., Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 003, p. 246-251, 2006.

Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf>, Acesso em: dezembro, 2009.

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 54, p. 303-308 (2008).

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.

Porto, J. P. P. e Aranha, I. B., Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras, Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf, Acesso em: janeiro, 2010.

Souza Santos, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os cinco autores são responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluídos nesse trabalho.

COMPARATIVE NATIONAL CLAYS FOR USE IN NANOCOMPOSITES

Karine Castro Nóbrega, karine.nobrega@hotmail.com¹

Amanda Melissa Damião Leite, amandamelissa.lins@yahoo.com.br²

Dayanne Diniz de Souza, dayannediniz@hotmail.com³

Edcleide Maria Araújo, edcleide@dema.ufcg.edu.br⁴

Tomás Jeferson Alves de Mélo, tomas@dema.ufcg.edu.br⁵

¹⁻⁵Universidade Federal de Campina Grande, Rua: Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – 58429-900 – Campina Grande – PB

Abstract: *The aim of this study was to organoclays from two regional bentonite clay with two different organic salts and characterized by X-ray-x in order to use them later in polymer nanocomposites. For the modification of clays (sodium bentonite and sodium on) were used different procedures based on the types of quaternary ammonium salts (Cetremide and Dodigen) in order to synthesize the organoclays. The results obtained by XRD confirmed the intercalation of specific groups of salt between the layers of clay*

Palavras-chave: organoclay, organic salts, polymeric nanocomposites.