

ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA BENTONITA BRASILEIRA POR DIFERENTES TÉCNICAS E DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS

L. T. VILLAS BOAS¹, J. L. ALVES¹, P. T. V. ROSA², A. R. MORALES¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

E-mail para contato: morales@feq.unicamp.br

RESUMO – Neste trabalho o estudo comparativo da modificação de uma bentonita com um sal quaternário de amônio e um líquido iônico. Utilizou-se dois métodos de intercalação, dispersão aquosa e semi-sólido. As amostras modificadas foram caracterizadas via difração de raios-X que comprovou a intercalação dos cátions orgânicos, e por análise termogravimétrica para estimar o rendimento reacional da troca catiônica. O meio semi-sólido apresentou a mesma eficiência do meio em dispersão aquosa.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe um grande campo de estudos focando argilas como nanocargas para materiais poliméricos, principalmente as bentonitas. Porém existem limitações quanto ao uso desses materiais *in natura* devido, principalmente, à sua incompatibilidade com os polímeros, pelas suas características hidrofílicas, fazendo-se assim necessária a sua modificação para torná-las organofílicas. A modificação catiônica das argilas encontra espaço para a busca de novos compostos e/ou novos processos que minimizem os aspectos econômicos e ambientais destes materiais. O trabalho de Beall e Goss (2004) mostrou que a síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Por esta técnica é feita a modificação da argila com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente 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. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (CTC) desta. Segundo Paiva (2009) a preparação de argilas organofílicas pode ser feita no estado sólido-líquido, sólido-sólido e sólido-gás. A síntese de argilas organofílicas para nanocompósitos é geralmente realizada por troca de cátions no estado sólido-líquido, em dispersão aquosa e Paiva (2009) propôs, em seu trabalho, a utilização de um método que denominou semi-sólido. Neste contexto, o presente trabalho apresenta um estudo comparativo da modificação de uma bentonita extraída de uma mina localizada no sul da Bahia, com um sal quaternário de amônio e um líquido iônico, utilizando o método convencional, sólido-líquido, em dispersão aquosa e um não convencional, semi-sólido.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Foi utilizada uma argila bentonítica policatiônica purificada de acordo com Alves (2012), extraída no sul da Bahia com CTC de 90 meq/100 g de argila. Carbonato de sódio anidro foi utilizado na sodificação da argila. Como agentes modificantes foram utilizados um líquido iônico (LI), cloreto de trihexil(tetradecil)fosfônio, adquirido pela Sigma-Aldrich e um sal quaternário de amônio (SQA), cloreto de dioctadecildimetilamônio (Arquad® 2HT-75), também adquirido pela Sigma-Aldrich.

2.2 Métodos de organofilização

Sólido-líquido (dispersão aquosa): A metodologia é muito simples e consiste em o sólido (pó de argila) ser disperso num solvente líquido sob forte agitação para desaglomerar os tactóides de placas de argilominerais e promover a expansão das mesmas. Isto facilita a intercalação do composto orgânico, que normalmente é adicionado na dispersão de argila na forma de solução. A água deionizada ou destilada é o agente mais utilizado devido à sua afinidade com os argilominerais e com a maioria dos compostos de intercalação.

Meio semi-sólido: No estado sólido e “semi-sólido”, a argila e o composto orgânico são misturados sem uso ou com pouca quantidade de água. O trabalho de Paiva (2009) mostrou que esse procedimento tem a vantagem de ser um processo ambientalmente correto por não utilizar grandes quantidades de água ou outro solvente e por ser mais fácil e adequado para industrialização. A bentonita seca é misturada diretamente com o surfactante, e depois, é adicionada uma pequena quantidade de água para facilitar a intercalação dos cátions.

2.3 Preparação das argilas organofílicas

Sodificação da argila: Esse pré-tratamento das argilas consiste de um processo de ativação usando carbonato de sódio para a troca de cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ . Segundo Paiva (2009), esse procedimento é geralmente realizado, pois o íon Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} , o que leva a maiores valores de distância interlamelar nas bentonitas.

Reação em dispersão aquosa: 1,5g de argila seca foram dispersos em água, numa proporção de 5% em massa de argila em água, por 20 min. O agente modificante (100 e 150% da CTC) foi solubilizado em 2 mL de etanol, e adicionado aos poucos à dispersão. A temperatura do meio reacional foi aferida e mantida em 80°C por 1 h. A argila organofílica resultante foi filtrada, e lavada com uma solução 1:1 em volume de água deionizada e etanol. As amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 h, moídas e passadas em peneira ABNT de 200 mesh (< 74 μm).

Meio semi-sólido: A reação foi realizada em um almofariz com pistilo de ágata, no qual 1,5g de argila seca foram diretamente misturados com o composto orgânico (100 e 150% da CTC) por 10 min, obtendo-se um material visualmente homogêneo. Em seguida, foram adicionados 1,6 g (dispersão de 95% em massa de argila em água) de água destilada, e

misturados por mais 10 min. Posteriormente, a mistura foi deixada em repouso por 1 h, seguido das mesmas etapas do procedimento anterior de lavagem, secagem e desaglomeração.

As amostras foram nomeadas de acordo com o pré tratamento de sodificação: BO – bentonita organofílica; BSO – bentonita sódica organofílica. Desta forma as seguintes nomenclaturas foram atribuídas às argilas organofílicas: BO/BSO-XY-Z, onde X é o tipo de composto orgânico - SQA ou LI; Y é a quantidade do composto em relação à CTC da argila – 100 (100%) ou 150 (150%); Z é o método utilizado na modificação – DA (dispersão aquosa) ou SS (semi-sólido).

2.4 Caracterização

Para avaliar o grau de intercalação do agente modificante na argila, análises de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas em equipamento SHIMADZU XRD-7000, com varredura na faixa de $1,5^\circ$ a 10° (2θ), radiação de $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54$), tensão de 40 kV e corrente 30 mA. As amostras foram analisadas quanto à degradação térmica por termogravimétrica (TGA) em equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosfera inerte de gás nitrogênio sob fluxo laminar fixo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 40 até 700°C (estabilização em 40°C por 15 min), com aproximadamente 10 mg de amostra, em cadinhos de alumina.

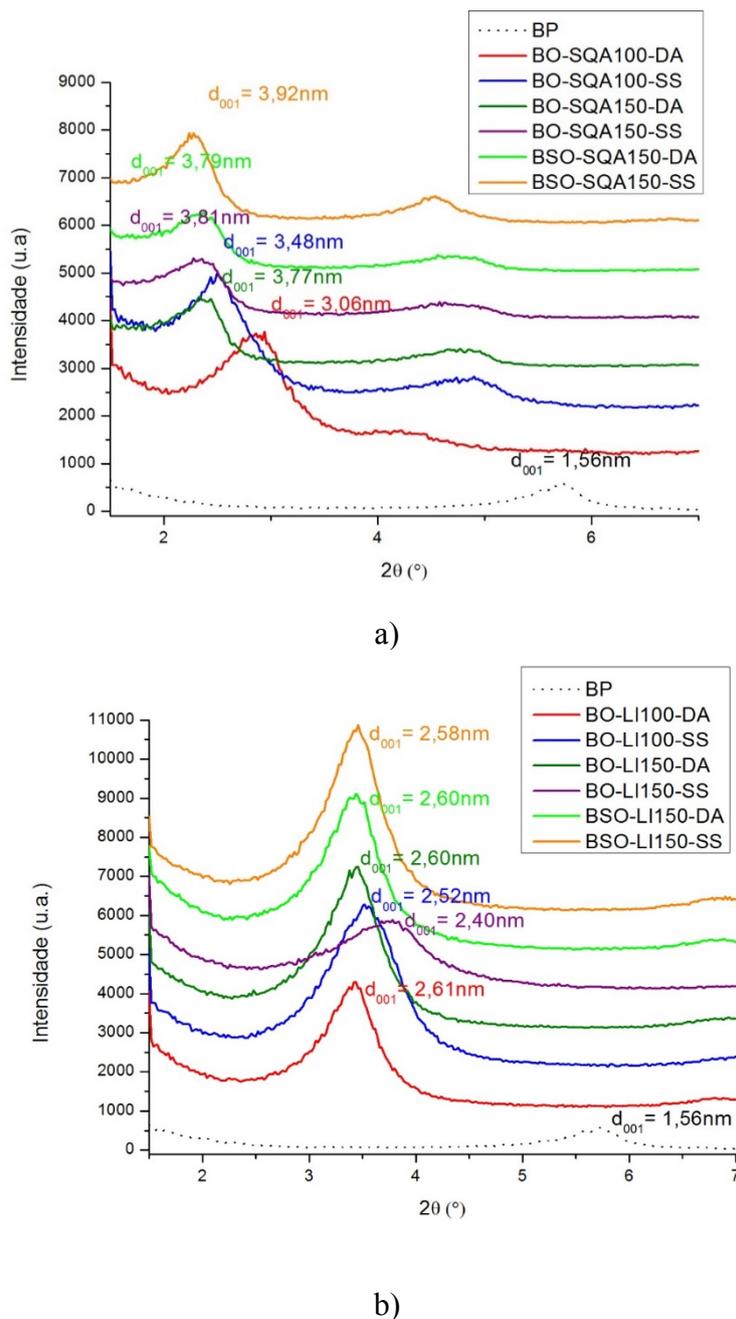
3. RESULTADOS

Os difratogramas obtidos por DRX são apresentados na Figura 1. Observa-se que houve a intercalação dos cátions orgânicos nas galerias dos argilominerais em todas as amostras funcionalizadas. Ocorreu o alargamento do espaçamento basal (d_{001}) de 1,56 nm da argila purificada para cerca de 3,5 nm para as argilas com SQA acordando com os resultados obtidos por Sarkar *et al.* (2011), e cerca de 2,5 nm com LI que está de acordo com o trabalho de Naveau *et al.* (2009). Analisando-se a Figura 1a, referente às amostras modificadas com SQA, percebe-se que houve um ligeiro aumento no valor do d_{001} do argilomineral com o aumento da quantidade de composto orgânico em relação à CTC da argila. Os valores passaram de 3,06 para 3,77 nm entre BO-SQA100-DA e BO-SQA150-DA, e de 3,48 para 3,81 nm entre BO-SQA100-SS e BO-SQA150-SS. Esse incremento pode ser atribuído a uma maior quantidade de cátion orgânico intercalado. Comparando-se os métodos, observa-se um pequeno incremento para as amostras modificadas em semi-sólido, de 3,06 para 3,48 nm nas amostras com 100% de SQA, e de 3,77 para 3,81 nm com 150% de SQA. Esse resultado pode ser um indicio de que a técnica alternativa em meio semi-sólido foi melhor do que a convencional em dispersão aquosa na intercalação dos cátions orgânicos entre as camadas do argilomineral. As amostras organofilizadas com a argila sodificada apresentaram um pequeno incremento quando comparadas com a mesma amostra sem o pré-tratamento, de 3,77 para 3,79 nm entre BO-SQA150-DA E BSO-SQA150-DA, e de 3,81 para 3,92 nm entre BO-SQA150-SS E BSO-SQA150-SS.

A Figura 1b mostra os resultados de DRX das amostras funcionalizadas com o líquido iônico. De modo geral, percebe-se que não houve uma influência significativa no valor do espaçamento basal ao variar a quantidade do composto. Porém as amostras sem o tratamento prévio de sodificação e organofilizadas em meio semi-sólido apresentaram um valor de d_{001} significativamente inferior às amostras correspondentes em dispersão aquosa, de 2,52 nm em

BO-LI100-SS e 2,40 nm em BO-LI150-SS. Essa diferença não foi significativa entre as amostras BSO, indicando que a sodificação das amostras melhorou o mecanismo de intercalação dos cátions orgânicos deste composto.

Figura 1 - Difratomogramas de raios X: a) argilas modificadas com o sal quaternário de amônio; b) argilas modificadas com o líquido iônico.



A Figura 2 e Tabela 1 apresentam os resultados de perda de massa das amostras obtidas pela TGA. As amostras modificadas com o mesmo composto apresentam mesma tendência de perda de massa. O LI mostrou-se mais estável em aproximadamente 100°C em

relação ao SQA, que é um fator de suma importância na obtenção de nanocompósitos, que exige elevadas temperaturas de processamento. Ao compara-se os dois métodos aplicados, percebe-se que não houve diferença significativa na eficiência. A sodificação foi relativamente pouco significativo no rendimento na funcionalização com o composto SQA e não significativo com o LI.

Figura 2 –Análises termogravimétricas: a) argilas modificadas com o sal quaternário de amônio (SQA); b) argilas modificadas com o líquido iônico (LI).

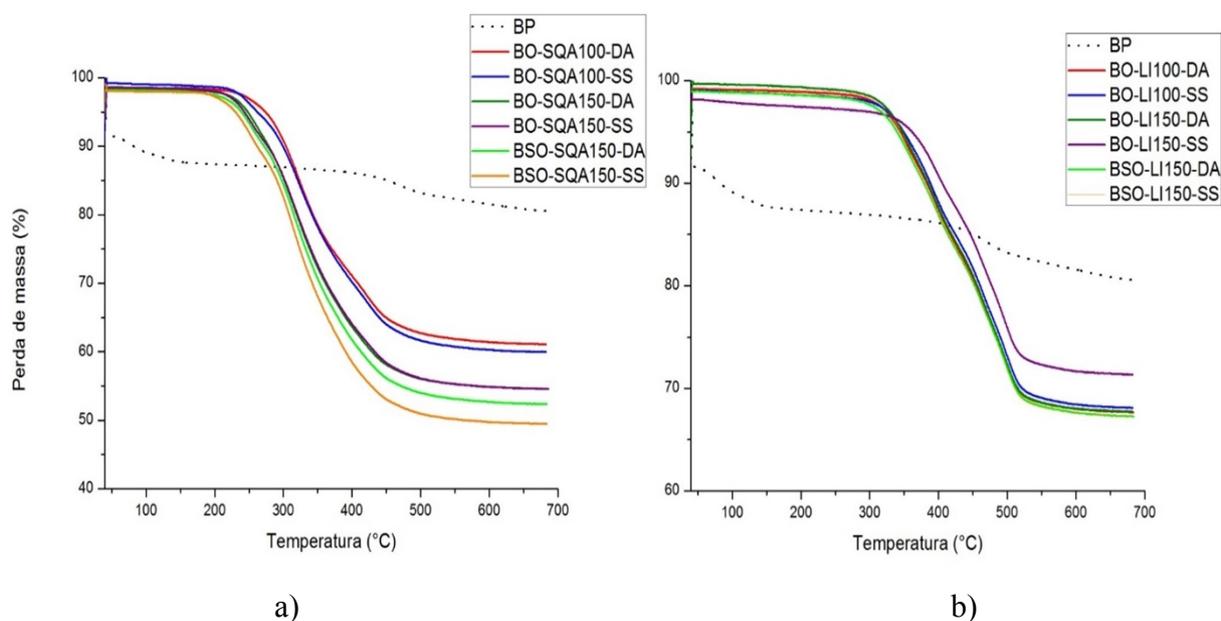


Tabela 1 – Dados obtidos pela TGA das amostras.

Amostra	T _{onset} (°C)	Matéria orgânica intercalada (%)	Amostra	T _{onset} (°C)	Matéria orgânica intercalada (%)
BO-SQA100-DA	205	28,7	BO-LI100-DA	290	17,8
BO-SQA100-SS	204	27,9	BO-LI100-SS	293	18,7
BO-SQA150-DA	194	29,9	BO-LI150-DA	296	18,1
BO-SQA150-SS	190	29,7	BO-LI150-SS	295	16,6
BSO-SQA150-DA	190	30,6	BSO-LI150-DA	275	16,8
BSO-SQA150-SS	186	31,9	BSO-LI150-SS	282	16,9

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados, pode-se concluir que o argilomineral estudado foi modificado com a utilização de ambos compostos orgânicos e que o método semi-sólido

mostrou tão eficiente quanto ao método convencional de organofilização em dispersão aquosa. Destaca-se a maior estabilidade térmica obtida pela funcionalização com o LI. O pré tratamento de sodificação da amostra não mostrou influência muito significativa no processo de modificação, podendo este ser eliminado do processo, já que trata-se de uma etapa de alto custo, tempo e impacto ambiental.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao programa PIBIC pelo apoio financeiro, e ao grupo de pesquisa PROTEC-UFBA pelo fornecimento da argila bentonítica.

6. REFERÊNCIAS

- ALVES, J. L. *Estudo e Desenvolvimento de uma Proposta Industrial para selecionar e Purificar Argilas Bentoníticas Baseada na Lei de Stokes*. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial), 2012.
- BEALL G. W.; GOSS M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite, *Applied Clay Science*, v. 27, p.179, 2004
- LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; PHAM, T. N.; GÉRARD, J. F. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. *Journal of colloid and interface science*, v. 349, n. 1, p. 424–33, 2010.
- NAVEAU, E.; CALBERG, C.; DETREMBLEUR, C.; BOURBIGOT, S.; JÉRÔME, C. ALEXANDRE, M. Supercritical CO₂ as an efficient medium for layered silicate Organomodification: Preparation of thermally stable organoclays and dispersion in polyamide 6. *Polymer*, v. 50, n. 6, p. 1438–1446, 2009.
- PAIVA, L.B.; *Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos*. Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP. Tese, 2009
- SARKAR, B.; MEGHARAJ, M.; XI, Y.; NAIDU, R. Structural characterisation of Arquad® 2HT-75 organobentonites: surface charge characteristics and environmental application. *Journal of hazardous materials*, v. 195, p. 155–61, 2011.