

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

L. T. VILLAS BOAS<sup>1</sup>, J. L. ALVES<sup>1</sup>, P. T. V. ROSA<sup>2</sup>, A. R. MORALES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

<sup>2</sup> 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  $\text{Na}^+$  que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais. 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  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ . Segundo Paiva (2009), esse procedimento é geralmente realizado, pois o íon  $\text{Na}^+$  hidrata-se mais que o  $\text{Ca}^{2+}$ , 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 ( $< 74 \mu\text{m}$ ).

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  $10^\circ$  ( $2\theta$ ), 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  $700^\circ\text{C}$  (estabilização em  $40^\circ\text{C}$  por 15 min), com aproximadamente 10 mg de amostra, em cadinhos de alumina.

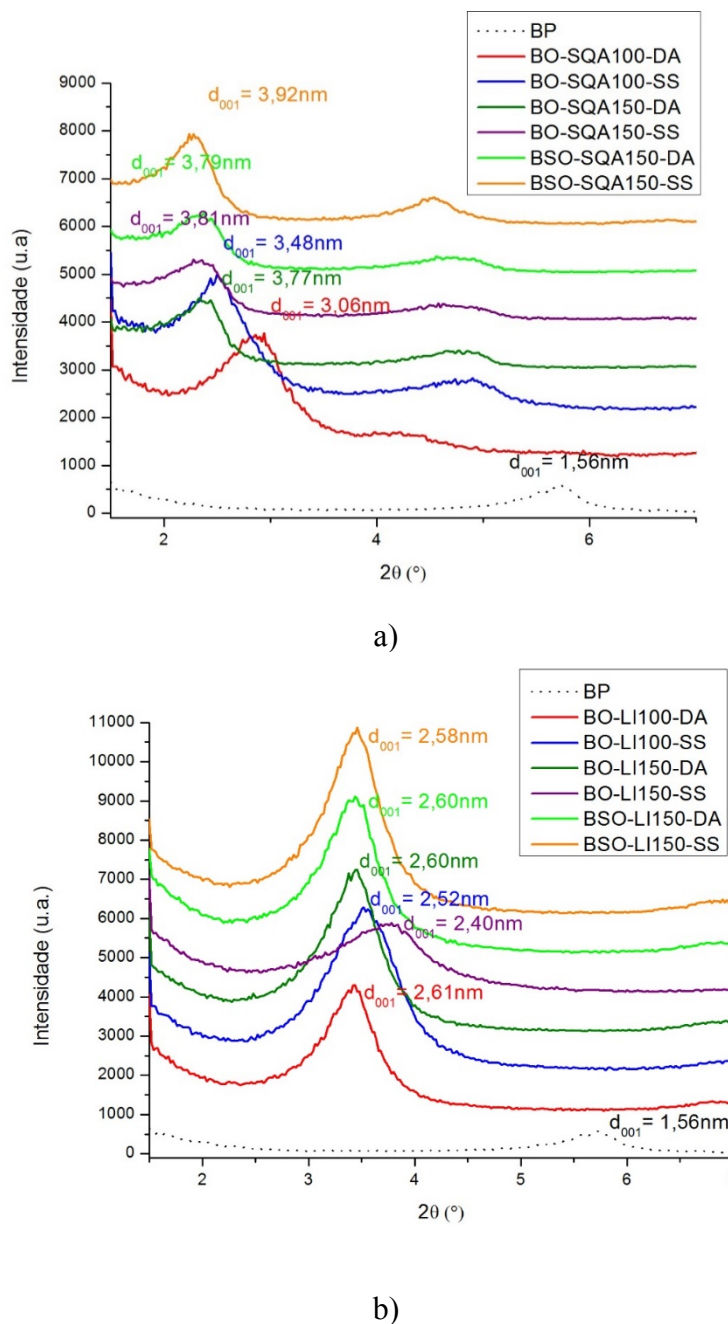
## 3. RESULTADOS

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).

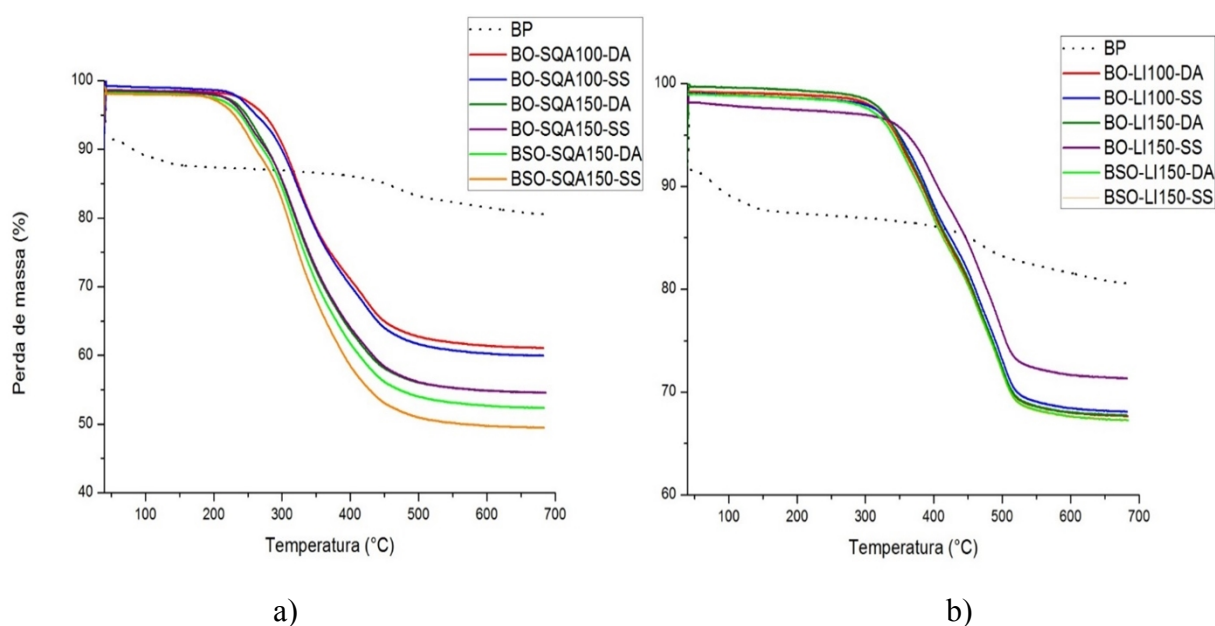


Tabela 1 – Dados obtidos pela TGA das amostras.

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	Matéria orgânica intercalada (%)	Amostra	T <sub>onset</sub> (°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 CO<sub>2</sub> 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.