

Influência da quantidade de sal quaternário de amônio na organofilização de uma argila bentonítica nacional

R. Barbosa¹, D. D. Souza², E. M. Araújo^{2*}, T. J. A. Melo²

¹Universidade Federal do Piauí - Centro de Tecnologia, CEP 64.049-550, Teresina - Piauí.

²Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 11/11/2009; revisado em 20/11/2009; aceito em 18/12/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho, argilas organofílicas foram sintetizadas partindo-se de uma argila bentonítica nacional através de reações de troca catiônica com a incorporação de um sal quaternário de amônio Praepagen WB® (cloreto de estearildimetil amônio) em três percentuais distintos deste sal: 100%, 125% e 150%, baseados na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. As argilas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG), a fim de se verificar a influência da quantidade de sal na organofilização da argila e sua expansão basal, assim como a estabilidade térmica das argilas com os diferentes teores de sal quaternário de amônio, respectivamente. Os resultados de DRX revelaram o sucesso na intercalação do sal dentro das camadas de silicato da argila, causando inchamento basal e que aumentos no percentual do sal promoveram um maior grau de dispersão da argila, conduzindo a delaminação em alguns casos. A partir da análise de termogravimetria, verificou-se que o percentual de 100% de sal conduziu a uma maior estabilidade térmica das argilas.

Palavras-chave: Argilas organofílicas; sal quaternário de amônio; estabilidade térmica.

Abstract:

In this work, organoclays were synthesized starting from a national bentonite clay by cation exchange reactions with the incorporation of a quaternary ammonium salt Praepagen WB ® (estearildimetil ammonium chloride) in three different percentages of this salt 100%, 125% and 150%, based on their cationic exchange capacity (CEC) of clay. The clays were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Thermogravimetry (TG), to verify the influence of the amount of salt in the clay organophilization and basal expansion of these as well as the thermal stability of clays with different levels of quaternary ammonium salt, respectively. The XRD results revealed the successful intercalation of the salt within the silicate layers of clay, causing basal expansion and that increases in the percentage of salt promoted a greater degree of dispersion of clay, leading to delamination in some cases. From the thermogravimetry analysis, it was found that the percentage of 100% of salt has led to greater thermal stability of clays.

Keywords: Organoclays; quaternary ammonium salt; thermal stability.

* E-mail: edcleide@dema.ufcg.edu.br (E. M. Araújo)

1. Introdução

No contexto de nanotecnologia os compósitos nanoestruturados argila/polímero têm apresentado vantagens em relação aos tradicionais compósitos poliméricos com melhoras significativas das propriedades mecânicas e térmicas [1].

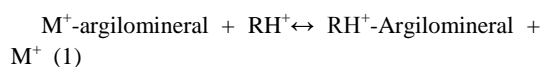
As argilas bentoníticas são as cargas mais utilizadas no desenvolvimento desses materiais, devido ao fato de apresentarem características que fornecem a obtenção de partículas em escala nanométrica o que contribui para uma grande área de contato entre o polímero e a argila. Além disso, são de origem natural, tem baixo custo, boa capacidade de delaminação, resistência a solventes e resistência às temperaturas empregadas em processos de polimerização e de extrusão [2, 3].

Bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral [4]. São compostas de duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica, com distância interplanar basal que varia de 11,8Å em estado seco a um máximo de 18Å, essas camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água podem penetrar entre elas, separando-as e deixando-as livres, quando a distância interplanar atinge valores superiores a

40,0Å, caracterizando um elevado grau de delaminação [5], Figura 1. Devido à habilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda das moléculas de água, a montmorilonita e os demais argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com distância interplanar basal expansível reversivelmente” [6].

Para que seja possível a compatibilidade das argilas com os polímeros utilizados na maioria dos nanocompósitos poliméricos é necessária a transformação dessas argilas em organofílicas, podendo ser realizada a partir da bentonita sódica, que é altamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos

uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas sob agitação concomitante, o que facilita a introdução e interação dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas [7-9]. Este tipo de interação visa à modificação superficial do argilomineral com a substituição dos cátions trocáveis presentes na galeria das argilas, geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários amônio, ou mesmo outros tipos de sais, em soluções aquosas através de reações de troca catiônica, como mostra a Equação (1).



Após a troca catiônica como pode ser esquematicamente exemplificado na Figura 1, as argilas podem apresentar a propriedade de inchar em solventes orgânicos, contraindo o espaçamento basal após a secagem, para valores da ordem de 15-35Å, dependendo das características do sal quaternário de amônio e da argila utilizada, além de apresentarem uma elevada afinidade com espécies orgânicas [10,11].

A ligação entre o cátion orgânico e as lamelas carregadas do argilomineral é essencialmente eletrostática, mas outras forças não coulômbicas podem também contribuir para esta interação [12]. Essa fixação é favorecida quando cátions orgânicos possuem grupos capazes de interagir por ligações de hidrogênio com os oxigênios da superfície do argilomineral, como por exemplo, os grupos $-\text{NH}_3^+$ em íons alquilamônios.

Quando a carga do argilomineral está localizada tetraedicamente, a combinação dos efeitos de interação eletrostática e ligação de hidrogênio (N-H...O-Si) conduzem ao chaveamento do grupo $-\text{NH}_3^+$ alquilamônio na superfície do argilomineral [13]. Isso justifica o grande uso de sais quaternários de amônio para modificação das argilas bentonitas, a fim de obter materiais híbridos inorgânico-orgânico.

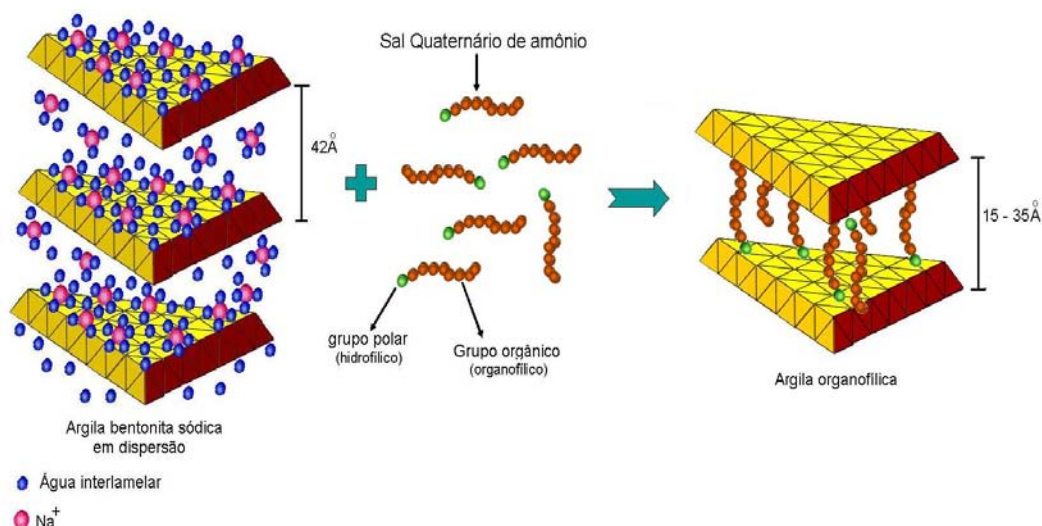


Figura 1 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.

Fonte: [11]

A utilização de esmectitas nessas sínteses torna-se privilegiada, devido às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais, fazendo com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes, além da fácil verificação da expansão que ocorre na distância basal entre planos por difração de raios - X [6].

O presente trabalho faz parte de uma série de pesquisas [14-17] que vem sendo desenvolvidas na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais do CCT/UFCG, nas quais estudam-se características reativas, térmicas e de concentração de alguns sais quaternários de amônio em argilas provenientes do município de Boa Vista-PB. O objetivo deste trabalho foi desenvolver argilas organofílicas com variações no teor de sal quaternário de amônio em três porcentagens distintas: 100%, 125% e 150%, baseados na CTC da argila bentonita. As argilas organofílicas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG), visando à posterior escolha de um teor de sal quaternário de amônio para uso futuro dessas argilas organofílicas em nanocompósitos poliméricos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foi utilizada uma argila bentonítica sódica, passada em peneira ABNT nº 200 (abertura = 0,074mm), de cor creme, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN),

localizada na cidade de Campina Grande – PB, denominada 1346. A capacidade de troca de cátion (CTC) é de 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno).

O sal quaternário de amônio utilizado foi o Praepagen WB[®] (cloreto de estearildimetil amônio), denominado PRA, mostrado na Figura 2, fornecido no estado de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, fabricados pela Clariant, localizada na cidade de Recife – PE.

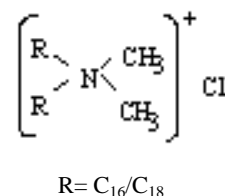


Figura 2 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio PRA (R= predominantemente C₁₆). Fonte: [14]

2.2. Métodos

2.2.1. Síntese da argila organofílica

A argila 1346 foi organofilizada com três percentuais de 100%, 125% e 150% do sal quaternário de amônio PRA. O método de síntese da argila organofílica e os cálculos dos percentuais do sal que são funções da capacidade de troca de cátions da argila e do peso molecular do sal foram baseados em

estudos que já vem sendo desenvolvidos [14,15].

2.2.2. Caracterizações das argilas organofílicas

Difração de Raios-X: foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação Ka do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de $1,5^\circ$ a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG.

Termogravimetria (TG): foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás-CTGás, Natal, RN, em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 50mL/min de ar, partindo-se da temperatura ambiente até 900°C , utilizando atmosferas de ar e N_2 e taxa de aquecimento de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ em porta amostra de platina. Empregou-se cerca de 5 mg de amostra.

Nesta parte inicial do trabalho (parte I), serão apresentadas as curvas TG da argila 1346 sem modificação e modificada com os três teores do sal PRA (100%, 125% e 150%). A continuidade do estudo (parte II) trará as curvas DTA para a argila 1346 sem modificação e para a argila modificada com o teor escolhido do sal PRA.

3. Resultados e Discussão

3.1. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 3 apresenta os resultados de DRX da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila. Observa-se para a argila 1346 sem modificação a reflexão característica do grupo esmectita correspondente ao espaçamento basal d_{001} de 13,30 Å.

Observaram-se espaçamentos máximos para as argilas 1346-100, 1346-125 e 1346-150 de 36,78Å, 37,40Å e 40,49Å, respectivamente. Estes espaçamentos correspondem à distância basal d_{001} . Verificou-se ainda o espaçamento correspondente à distância basal d_{002} de 18,78Å, 18,86Å e 18,88Å, respectivamente, ou seja, é

possível verificar que a presença de dois espaçamentos basais que corresponde à intercalação do sal independe do seu teor.

Após as modificações com os teores de 100%, 125% e 150% de sal na argila 1346, verificou-se em todas as amostras a presença de um pico de 12,60-13,40Å, o que se deve possivelmente a alguma quantidade de argila não intercalada [18]. Outras explicações são possíveis para essas reflexões basais, o aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação pode está associado a não uniformidade da distribuição dos íons de sódio entre as camadas do argilomineral esmectítico [19] e/ou a dependência da densidade de carga da argila e do íon surfactante [20]. Esses fatores provavelmente provocariam orientações dos íons alquilamônios paralelas à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, pseudo-tricamada, ou ainda arranjos parafínicos em monocamada ou bicamada.

Quando se aumentou a concentração de sal observou-se um aumento gradual no espaçamento basal da argila, conduzindo em alguns casos a um valor superior a 40Å para a argila tratada com o sal PRA a 150% da CTC.

A influência nas variações da concentração de sais alquilamônio em montmorilonitas organofílicas foi resumidamente discutida por Paiva [20], no qual em alguns estudos os resultados da intercalação de sais de brometo de alquilamônio e de um sal a base de cloreto (cloreto de n-cetil piridínio), mostraram que os espaçamentos basais da argila aumentam com o aumento da concentração do sal. Neste último observou-se também o aparecimento de populações com diferentes espaçamentos basais para diferentes quantidades de sal intercalado, esse fato se deve provavelmente a água adsorvida entre as galerias de argilas parcialmente organofílicas proporcionando a separação das camadas da argila e surgimento de novos picos.

Assim, se cátions em grandes quantidades (superiores à CTC) são utilizados no tratamento de organofilização a possibilidade de aumento do espaçamento basal é maior o que provavelmente facilitará uma futura produção de nanocompósitos argila organofílica-polímero.

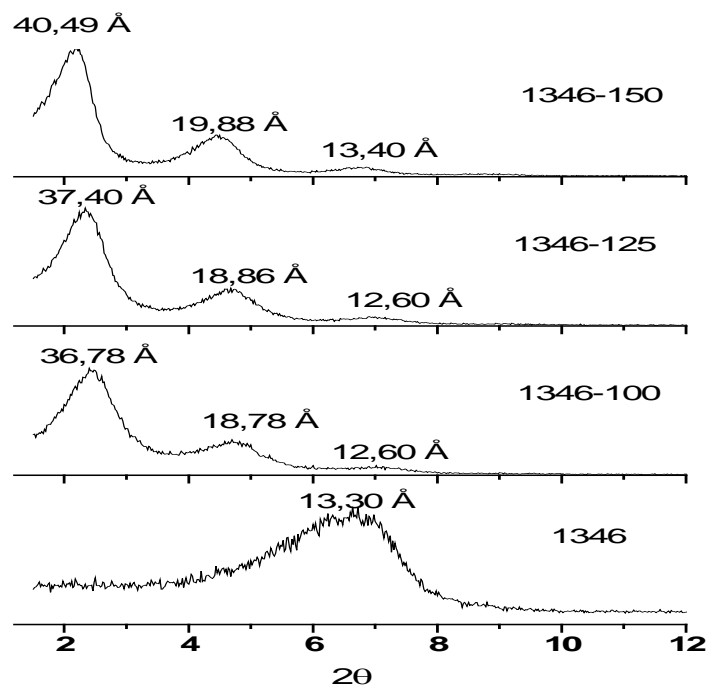


Figura 3 - Difratomogramas da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais de sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila

3.2. Termogravimetria (TG)

A Figura 4 apresenta as curvas TG da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila nas atmosferas de ar e N₂, respectivamente.

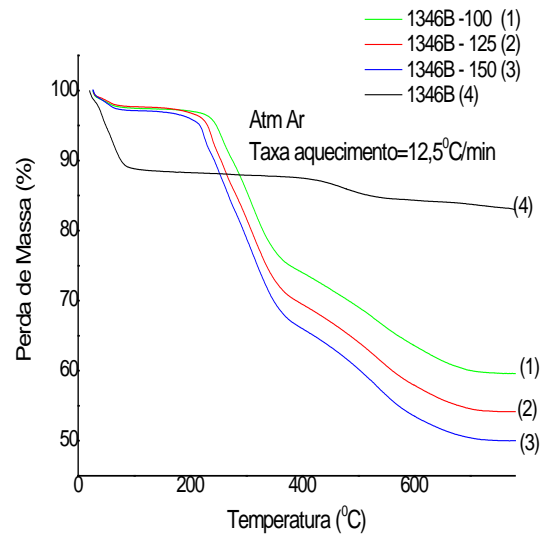
Em atmosfera de ar, observa-se para a argila sem modificação a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre 20°C e 105°C e a outra entre 360°C a 580°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para as argilas modificadas e com os diferentes teores de sais, observam-se quatro etapas de decomposição referentes à decomposição do sal de amônio: entre 200°C a 280°C, relativas à decomposição inicial do sal e entre 290°C a 406°C a decomposição final, provavelmente da parte do carbono C16 presente na constituição do sal PRA, visto que é menos estável que a parte do carbono C18 que ocorre entre 420°C a 605°C e 620°C a 755 °C. Em atmosfera de N₂, observa-se para a argila sem modificação aproximadamente as mesmas ocorrências quando avaliadas em atmosfera de ar: uma faixa de decomposição referente à perda de água adsorvida entre 21°C e 101°C e a outra faixa entre 376°C a 600°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Já para as argilas modificadas com os diferentes

percentuais de sais, observam-se três etapas de decomposição, iniciando-se em 200°C até 369°C, provavelmente referente à decomposição da parte do carbono C16 presente na constituição do sal PRA e, entre 375°C a 500°C e 520°C a 890°C, relacionadas à parte do carbono C18.

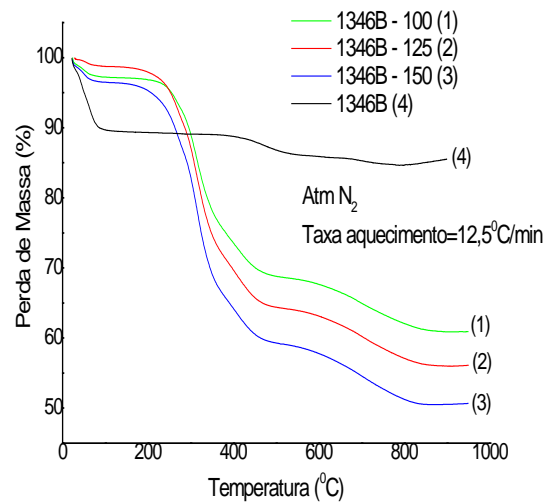
Por meio desta técnica foram calculados também os teores de água e teores de sal orgânico incorporado. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 1a (atmosfera de ar) e 1b (atmosfera de N₂). Comprova-se que o teor de água para a argila não modificada foi superior ao teor da argila após organofilização. Estes resultados evidenciam que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido.

Os valores referentes aos teores de sais orgânicos foram gradativos quando aumentados os percentuais do sal PRA, e conseqüentemente maiores teores de sais orgânicos foram observados para a argila 1346-150, com teores de 43,86% e 43,06% em atmosferas de ar e N₂, respectivamente. Estes resultados confirmam a eficácia na organofilização.

No geral, verifica-se que a argila 1346-100 apresenta menor perda de massa que as demais argilas, ou seja, não é necessário aumentar o percentual de sal orgânico para organofilização das argilas, provavelmente porque ocorre uma saturação entre as camadas delas.



(a)



(b)

Figura 4 - Curvas TG das argilas 1346 sem modificação e após organofilização com três diferentes percentuais de sal PRA, em atmosferas de ar (a) e nitrogênio (b)

Tabela 1a: Teores de água e sal orgânico em atmosfera de Ar.

Argila	Teor de água (%)	Teor de sal (%)
1346	10,86	ausente
1346-100	2,02	34,25
1346-125	2,20	40,24
1346-150	2,95	43,86

Tabela 1b: Teores de água e sal orgânico em atmosfera de N₂.

Argila	Teor de água (%)	Teor de sal (%)
1346	10,30	ausente
1346-100	2,74	33,31
1346-125	1,23	39,63
1346-150	2,90	43,06

No caso da utilização de atmosfera dinâmica de ar, os teores foram superiores aos valores em atmosfera de N₂. Este comportamento já era esperado visto que o oxigênio acelera o processo de degradação térmica aumentando os percentuais de perdas.

4. Conclusões

Argilas organofílicas foram obtidas a partir da modificação da argila bentonítica nacional em três percentuais distintos de sal quaternário de amônio Praepagen, através de reações de troca catiônica. Por meio da técnica de difração de raios-X foi possível evidenciar a incorporação do sal Praepagen indicando a intercalação dos íons de amônio do sal dentro das camadas de silicato, com a expansão do espaçamento basal d_{001} nos três percentuais experimentados de 100%, 125% e 150%. Foi possível observar também que com o aumento da quantidade do sal promoveu-se um aumento no espaçamento basal da argila, conduzindo em alguns casos a valores superiores a 40Å, observaram-se também a presença de outros picos com diferentes espaçamentos basais o que é independente do teor de sal empregado.

Verificou-se a partir da análise por termogravimetria que a argila 1346-100 foi mais estável termicamente do que as demais argilas, apresentando menor perda de massa, não sendo necessário aumentar o percentual de sal para a organofilização das mesmas. Possivelmente, a argila 1346-100 será utilizada em trabalhos futuros, devido a esta não apresentar valores de espaçamentos basais não tão distintos quanto às demais amostras e menor perda de massa, o que possivelmente contribuirá para uma maior chance de sucesso na incorporação em nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, à

Clariant/PE pela doação do sal, ao Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG (LabMat), à Rede de Nanotecnologia Molecular e Interfaces (RENAMI), ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF, pelo apoio financeiro.

Referencias

- [1] Lee, S. Y., Kim, S. J., Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. *Journal of Colloid and Interf. Sci.* v. 248, p. 231, 2002.
- [2] Wang, K. H. et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
- [3] Silva, A. A., Valenzuela-Díaz, F. R., Martins, G. S. V., Rodrigues, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica*, v. 53, p. 417-422, 2007.
- [4] Grim, R. E. & Nuven, N., Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Elsevier *Scientific Publishing Company*, Amsterdam, 1978.
- [5] Amorim, L. V., Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande-PB, Brasil, p. 66-70, 2003.
- [6] Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo-SP: Ed. Edgard Blucher Ltda., 1992.
- [7] Valenzuela-Díaz, F. R., Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, p. 256, 1994.
- [8] Valenzuela-Díaz, F. R., Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de

- Argilas Esmeclita e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.
- [9] Valenzuela-Díaz, F. R., Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic clay. *Key Engineering Materials*, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- [10] Coelho, A. C. V., Souza Santos, P., Santos, H. S., Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.
- [11] Martins, A. B., Ferreira, H. S., Ferreira, H. C., Neves, G. A., Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Anais do 4º PDPETRO, Campinas-SP, 2007.
- [12] Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Serratos, J. M., Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New York: Marcel Dekker, p. 91-154, 2004.
- [13] Heinz, H. et al., Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, lead group structure, and cation exchange capacity, *Chem. Mater.*, 19: 59, 2007.
- [14] Barbosa R., Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
- [15] Barbosa, R., Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
- [16] Paz, R. A., Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [17] Damião, A. M., Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [18] Araújo, E. M., Barbosa, R, Oliveira, A. D, Morais, C. R. S, Souza, A. G. and Melo, T. J. A. de. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 87, 811, 2007.
- [19] Lee, S. Y.; Kim, S. J. *Journal of Colloid and Interf. Sci.* v. 248, 231, 2002.
- [20] Paiva, L. B., Morales, A. R., Valenzuela-Díaz, F. R., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.