

## Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos

K. C. Nóbrega\*, A. S. D. Wanderley, A. M. D. Leite, E. M. Araújo, T. J. A. de Melo

Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande - Paraíba

(Recebido em 10/02/2011; revisado em 27/04/2011; aceito em 10/06/2011)

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

### Resumo:

Uma aplicação de destaque das argilas bentoníticas está na obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. No Brasil, existem diversos trabalhos que descrevem o tratamento de argilas para diferentes aplicações, e a transformação da bentonita em argila organofílica consiste em um procedimento laboratorial simples, realizado através de reação de troca dos cátions ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions de sais quaternários de amônio. Neste trabalho, as bentonitas organofílicas foram preparadas por meio da utilização de dois tipos diferentes de sais orgânicos, Cetremide e Dodigen, e, em seguida, foram caracterizadas para avaliação da viabilidade de aplicação das mesmas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Os resultados obtidos indicam que as argilas em estudo apresentam potencial para serem utilizadas como carga na produção de nanocompósitos poliméricos, podendo conferir propriedades de valor tecnológico para as indústrias do mercado nacional.

**Palavras-chave:** Argilas bentoníticas; argilas organofílicas; nanocompósitos.

### Abstract:

A prominent application of bentonites clays is to obtain organoclays for use in polymer nanocomposites. In Brazil, there are several reports describing the treatment of clays for different applications, and processing of bentonite organoclay consists of a testing procedure is simple, performed by exchange reactions of cations ( $\text{Na}^+$  or  $\text{Ca}^{2+}$ ) on the surface and in the interlamellar of clay minerals by cations of quaternary ammonium salts. In this paper, the organophilic bentonites were prepared by using two different types of organic salts, and Cetremide and Dodigen, and then were characterized to evaluate the feasibility of applying the same to obtain polymer nanocomposites. The results indicate that the clays under study have potential to be used as filler in the production of polymer nanocomposites, and may confer properties of technological value to the industries of the national market.

**Keywords:** Bentonites clays; organoclays; nanocomposites.

## 1. Introdução

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a  $2 \mu\text{m}$ ) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos [1].

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  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  na folha de tetraedros e  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  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 [2].

As argilas esmectíticas apresentam atualmente uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, cargas para polímeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, etc. No

\*Email: [karine.nobrega@hotmail.com](mailto:karine.nobrega@hotmail.com) (K. C. Nóbrega)

entanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas [3].

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 [1].

Na última década, nanocompósitos poliméricos surgiram como uma nova classe de materiais, atraindo interesse considerável e investimento em pesquisa e desenvolvimento em todo o mundo. Isto é devido principalmente às suas novas e, frequentemente, melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas em relação aos compósitos convencionais. Em geral, os nanocompósitos são feitos através da dispersão de nanopartículas inorgânicas ou orgânicas em qualquer polímero termoplástico ou termofixo [4].

Este trabalho faz parte de uma série de pesquisas de preparação e caracterização de argilas organofílicas, visando seu uso na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Levando em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas, neste trabalho as argilas organofílicas foram preparadas por meio da adição de dois sais orgânicos, Cetremide e Dodigen e, em seguida, foram caracterizadas para avaliação da viabilidade de utilização das mesmas na obtenção de nanocompósitos poliméricos.

## 2. Materiais e métodos

### Materiais

Foi utilizada a argila bentonítica sódica de cor creme clara, fornecida em pó, pela Bentonisa do Nordeste, localizada no município de Boa Vista/PB. 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.

### Métodos

#### Obtenção das argilas organofílicas

Segundo o método utilizado inicialmente por Díaz [5], e seguido por Araújo et al [6], Barbosa et al [7], Leite et al [8], a argila organofílica utilizando o sal Cetremide foi obtida por meio de dispersões contendo 1200 mL de água destilada e 24 g de argila. Inicialmente, um becker contendo 1200 mL de água destilada foi colocado sobre um aquecedor até atingir uma temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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 continua onde

permaneceram por 20 min. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, o material obtido foi filtrado para a retirada do 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  $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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 ( $\phi = 0,074 \text{ mm}$ ) para serem posteriormente caracterizados.

Para obtenção da argila organofílica utilizando o sal Dodigen, 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. Após esse tempo, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito anteriormente.

### Caracterização das argilas

#### Determinação do teor de montmorilonita

O teor do argilomineral montmorilonita da amostra de argila foi obtido segundo o método do teor de pureza descrito por Botelho [9].

#### Capacidade de troca de cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions da argila foi determinada a partir do método de adsorção de azul de metileno, baseado na norma ASTM C 837-84.

#### Análise química

A análise química das argilas foi realizada segundo os métodos clássicos no Laboratório de Análises Mineraias-LAM do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

#### Fluorescência de raios-x (FRX)

A análise química das argilas por FRX foi realizada pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio. O material fornecido foi quarteadado e prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de aproximadamente 15 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

### Difração de raios Xx (DRX)

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

### Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer com varredura de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . O equipamento não requer preparo das amostras (a leitura é direta para as argilas) e a quantidade não é padronizada.

### Teste de inchamento de Foster

Este ensaio foi realizado de acordo com o procedimento descrito por Cabral et al [10], o qual consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação,  $1,0\text{ g}$  de argila organofílica em  $50\text{ mL}$  do solvente contido em proveta de  $100\text{ mL}$ . Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por  $24$  horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por  $5$  minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após  $24$  horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: metanol (Vetec), acetona (Merck), óleo diesel e gasolina comerciais (Petrobras).

Para interpretação dos resultados do teste de inchamento de Foster, faz-se necessário as avaliações apresentadas na Tabela 1, que foram adotadas pelo Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Tabela 1: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster [11]

Inchamento	Faixa (mL/g)
Não Inchamento	Igual ou inferior a 2
Baixo	3 a 5
Médio	6 a 8
Alto	Acima de 8

### Termogravimetria (TG)

As análises foram realizadas em um equipamento TGA 51 da Shimadzu a uma vazão de  $50\text{ mL}/\text{min}$  de ar, da temperatura ambiente até  $900^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em porta amostra de platina. Utilizou-se cerca de  $5\text{ mg}$  de amostra.

## 3. Resultados e Discussão

### Determinação do teor de montmorilonita

A argila bentonítica sódica analisada apresenta um elevado teor de pureza correspondente a  $92,34\%$ . Este valor

significa o percentual real de montmorilonita presente na argila e, conseqüentemente, um menor teor de impureza ( $7,66\%$ ), o qual representa a presença de quartzo, feldspato, mica,  $\text{CaCO}_3$  e outras impurezas existentes na amostra em estudo. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Barbosa [12].

### Capacidade de troca de cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions teórica do argilomineral montmorilonita está entre  $80$  a  $150\text{ meq}/100\text{ g}$  de argila [1]. A argila analisada apresenta valor de CTC correspondente a  $92\text{ meq}/100\text{ g}$ , ou seja, está dentro do esperado com base no valor teórico.

Segundo a literatura [13], quanto maior a CTC, maior é a troca de sódio presente nas camadas de bentonita por íons alquil amônio. Este tipo de troca de íons é muito importante, pois os íons trocáveis, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, influenciam fortemente as propriedades físicas e químicas e as aplicações tecnológicas das argilas [14].

### Análise química

Na Tabela 2 estão apresentadas as composições químicas da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).

Tabela 2: Composição química da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).

Determinações (%)	ABS	ABSOC	ABSOD
PR	18,33	30,77	29,89
$\text{SiO}_2$	52,44	43,40	44,56
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,59	3,20	2,79
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21,44	17,54	19,00
MgO	Traços	Traços	Traços
$\text{Na}_2\text{O}$	2,50	3,29	1,32
$\text{K}_2\text{O}$	0,25	0,34	0,19
$\text{TiO}_2$	Traços	Traços	Traços

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos [1]. Para as amostras em estudo, os teores de PR apresentam valores de  $18,33\%$  para a argila bentonítica sódica e de  $30,77\%$  e  $29,89\%$  para a argila organofilizada com Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD), respectivamente. A maior PR apresentada pelas argilas modificadas organicamente, indica uma evidência indireta que o sal quaternário de amônio foi incorporado na estrutura das argilas e, portanto, que as argilas organofílicas foram obtidas. O maior valor foi da argila organofilizada com Cetremide (ABSOC), indicativo de que esta argila possui maior umidade e maior quantidade de componentes voláteis, como hidroxilas, matéria orgânica ou mesmo carbonatos.

Pode-se comprovar a presença de elementos específicos de argila esmectítica, como sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),

que com a incorporação dos sais orgânicos na superfície da argila apresentou teores diferenciados.

Foi possível perceber também a presença de elementos característicos de argila do grupo da esmectita, representados, por óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), potássio (K<sub>2</sub>O) e sódio (Na<sub>2</sub>O), que apresentaram o mesmo comportamento, quanto à variação de teores, da sílica e da alumina.

**Fluorescência de raios-x (FRX)**

A técnica de fluorescência de raios-x (FRX) foi utilizada para confirmar a composição química das argilas e elementos não detectáveis por meio da análise química elementar.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da composição química da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD) obtidos por FRX. Observam-se composições químicas típicas das argilas esmectíticas da região da Paraíba.

Para a argila organofilizada com Cetremide, verifica-se a ausência do sódio (Na<sub>2</sub>O) presente na argila bentonítica sódica e a presença do Bromo, evidenciando a troca catiônica. Porém, pode-se atribuir à quantidade ainda encontrada de Bromo na ABSOC e Cloro na ABSOD a um processo não efetivo de lavagem da argila.

Tabela 3: Composição química, obtida por fluorescência de raios-x, da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD)

Determinações (%)	ABS	ABSOC	ABSOD
SiO <sub>2</sub>	62,892	71,912	59,216
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,404	15,353	20,353
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,714	6,342	5,382
MgO	3,375	3,753	3,204
Na <sub>2</sub> O	2,633	-	1,406
SO <sub>3</sub>	2,184	0,306	6,846
CaO	1,021	0,255	1,157
K <sub>2</sub> O	0,420	0,479	0,367
TiO <sub>2</sub>	0,272	0,309	0,259
MnO	0,062	0,077	0,066
SrO	0,017	0,009	0,012
ZnO	0,006	0,008	-
Br	-	1,068	-
BaO	-	0,109	0,069
ZrO <sub>2</sub>	-	0,020	-
Cl	-	-	1,662

**Difração de raios X (DRX)**

Na Figura 1 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).

Observa-se que a argila bentonítica sódica apresenta reflexão do grupo da esmectita, que corresponde à distância basal (d<sub>001</sub>) de 11,76 Å, a qual será a base para análise das outras amostras. Para as argilas organofílicas houve um

deslocamento dos picos para ângulos menores, indicando assim uma expansão da distância interplanar basal. Tal afirmação pode ser confirmada por meio dos difratogramas referentes às argilas organofílicas (Figura 1), nos quais se observa, para argila organofilizada com o sal Cetremide, um aumento na distância basal para 18,04 Å, e para a argila modificada com o sal Dodigen, uma expansão maior para 18,96 Å, o que evidencia a efetiva intercalação das moléculas do sal orgânico entre as camadas de argila. Esses resultados também foram alcançados por Souza [15], Leite [16] e Kojuch [17].

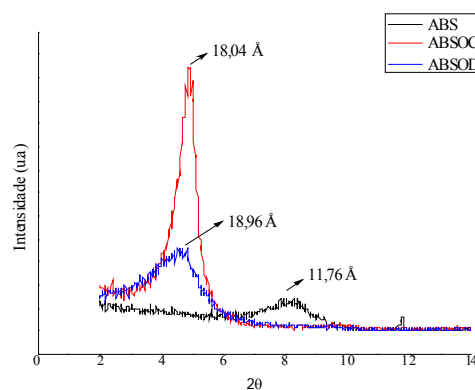


Figura 1: Difratogramas de raios X da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD)

**Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Na Figura 2 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).

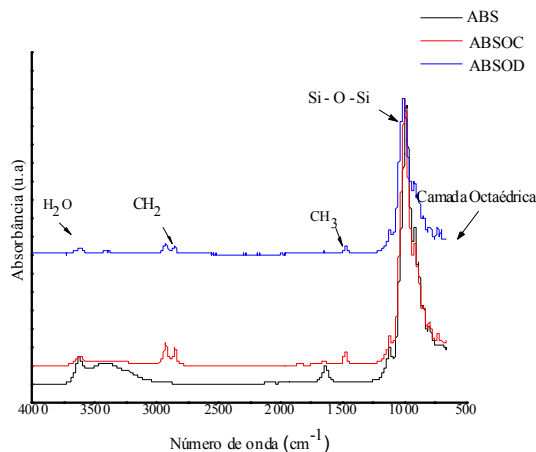


Figura 2: Espectros na região do infravermelho da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD)

Observando o espectro de infravermelho (Figura 2) para a argila bentonítica sódica, verifica-se um pico de aproximadamente  $3650\text{ cm}^{-1}$  referente à frequência de vibração dos grupos OH. Água interlamelar dentro da bentonita proporciona uma banda a  $3369\text{ cm}^{-1}$ ; e a faixa de  $1652\text{ cm}^{-1}$  indica água adsorvida. Entre  $1000$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda característica de ligações Si – O – Si e, na faixa de  $752\text{ cm}^{-1}$ , banda característica da camada octaédrica.

Os espectros da Figura 2 para as argilas organofilizadas com os sais Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD) são semelhantes, com aproximação de valores de bandas de adsorção.

Na ABSOC, as vibrações do grupo de hidroxilas são observadas a  $3648\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $2875$  e  $2825\text{ cm}^{-1}$  há o grupo  $\text{CH}_2$ , e a banda a  $1675\text{ cm}^{-1}$  indica presença de água adsorvida. A deformação angular assimétrica de grupos  $\text{CH}_3$  ocorre a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , e a faixa de  $972\text{ cm}^{-1}$  é devida as ligações Si – O – Si, sendo a faixa de  $748$  a  $680\text{ cm}^{-1}$  correspondente a camada octaédrica.

Na ABSOD, observa-se a presença de hidroxilas em  $3642\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $2875$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$  existem vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ . A banda a  $1675\text{ cm}^{-1}$  é característica de água adsorvida; e a faixa de  $1430\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$ . O pico complexo a  $850\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com as ligações Si – O – Si e, a faixa de  $680$  a  $532\text{ cm}^{-1}$  é característica da camada octaédrica.

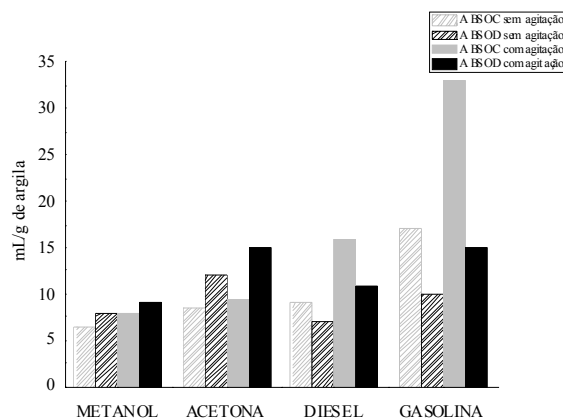
A presença das bandas de absorção devido aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  nos espectros de infravermelho das argilas bentoníticas organofilicas, evidencia a presença do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares das argilas [18].

### Teste de inchamento de Foster

Na Figura 3 estão apresentados os resultados referentes ao teste de inchamento de Foster, utilizando como adsorvente a argila bentonítica sódica organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD), sem e com agitação, nos solventes orgânicos metanol, acetona, diesel e gasolina.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, em relação à Tabela 1, observa-se que a argila bentonítica sódica organofilizada com Cetremide apresentou médio inchamento (sem e com agitação) no solvente metanol, e alto inchamento nos solventes acetona, diesel e gasolina (sem e com agitação).

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que a argila bentonítica sódica organofilizada com Dodigen apresentou médio inchamento (sem agitação) nos solventes metanol e diesel, e alto inchamento nos solventes metanol (com agitação), acetona (sem e com agitação), diesel (com agitação) e gasolina (sem e com agitação).



**Figura 3:** Inchamento de Foster utilizando a argila bentonítica sódica organofilizada com os sais Cetremide e Dodigen (sem e com agitação) em solventes orgânicos

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados numéricos obtidos no teste de inchamento de Foster.

Os resultados do inchamento das argilas organofilicas, apresentados nas Tabelas 4 e 5, comprovaram o caráter hidrofóbico da argila bentonítica sódica organofilica, perante os altos inchamentos (expansões) conseguidos, principalmente para os inchamentos com agitação, mostrando, portanto, que estas argilas têm potencial para serem utilizadas como adsorventes dos solventes orgânicos testados [10]. As diferenças de inchamento de Foster observadas podem ser atribuídas às interações químicas diferentes entre a argila, o sal utilizado e o solvente.

### Termogravimetria (TG)

As Figuras 4, 5 e 6, ilustram as curvas TG para a argila bentonítica sódica (ABS) e organofilizada com o sal Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD). Pode-se observar que a argila sem tratamento (Figura 4) apresenta uma faixa de perda de massa que ocorre entre  $20$  a  $90^\circ\text{C}$ , correspondente à perda de água adsorvida que volatiliza em baixas temperaturas e outra na faixa de até  $780^\circ\text{C}$ , correspondente à desidroxilação do argilomineral.

Para a argila organofilizada com Cetremide (ABSOC), (Figura 5), ocorre a evaporação de água adsorvida abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , e outra faixa entre  $100$  e  $420^\circ\text{C}$ , correspondente à decomposição do sal. A partir dessa última temperatura inicia-se a desidroxilação do alumino-silicato.

Já para a argila organofilizada com Dodigen (ABSOD), (Figura 6), ocorre uma pequena perda de massa na faixa de  $22$  a  $100^\circ\text{C}$ , com um máximo em  $45^\circ\text{C}$ , correspondente à perda de água adsorvida, e outra faixa, acima de  $100^\circ\text{C}$  indica a decomposição do sal orgânico Dodigen até aproximadamente  $437^\circ\text{C}$ . A partir dessa faixa de temperatura inicia-se a desidroxilação do alumino-silicato. As diferenças observadas nas curvas TG/DTG devem-se provavelmente às diferentes estruturas dos sais quaternários utilizados.

Tabela 4: Resultados numéricos obtidos para o teste de inchamento de Foster utilizando a argila bentonítica sódica organofilizada com o sal Cetremide (sem e com agitação) em solventes orgânicos

Solventes	Sem agitação (mL/g)	Com agitação (mL/g)
Metanol	6,5	8,0
Acetona	8,5	9,5
Diesel	9,0	16,0
Gasolina	17,0	33,0

Tabela 5: Resultados numéricos obtidos para o teste de inchamento de Foster utilizando a argila bentonítica sódica organofilizada com o sal Dodigen (sem e com agitação) em solventes orgânicos

Solventes	Sem agitação (mL/g)	Com agitação (mL/g)
Metanol	8,0	9,0
Acetona	12,0	15,0
Diesel	7,0	11,0
Gasolina	10,0	15,0

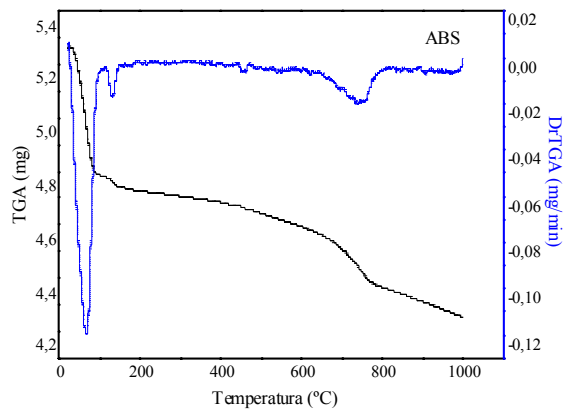


Figura 4: Curvas TG e DTG da argila bentonítica sódica (ABS)

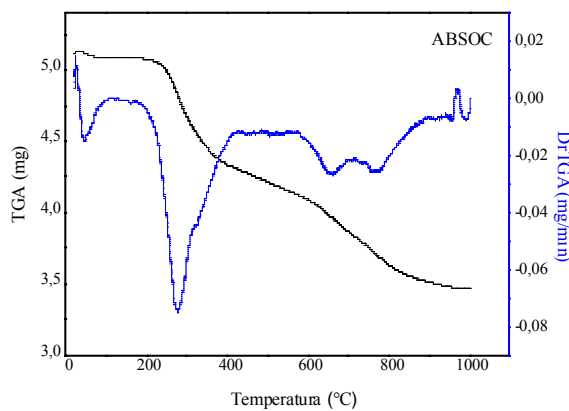


Figura 5: Curvas TG e DTG da argila bentonítica sódica organofilizada com Cetremide (ABSOC)

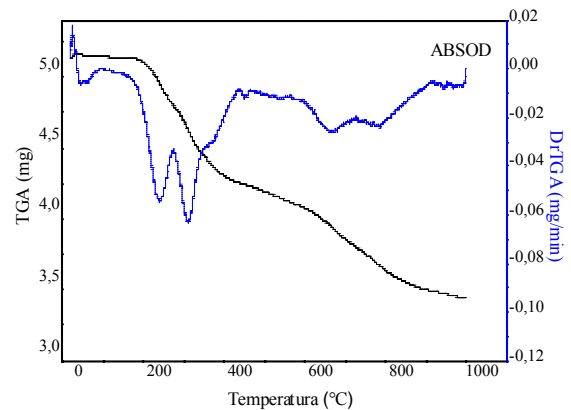


Figura 6: Curvas TG e DTG da argila bentonítica sódica organofilizada com Dodigen (ABSOD)

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos e apresentados nesse trabalho, têm-se as seguintes conclusões:

- A alta pureza da argila bentonítica sódica observada no cálculo do teor de montmorilonita foi, provavelmente, a causa do alto valor da CTC da mesma;
- De acordo com a metodologia de adsorção de azul de metileno, a argila bentonítica sódica possui alto valor de CTC, com facilidade de troca iônica e adsorção de surfactantes, tornando-se argila organofílica mais facilmente;
- A evidência da incorporação dos sais quaternários de amônio na estrutura da argila foi verificada por análise química e fluorescência de raios-x;
- Por meio da técnica de difração de raios-x (DRX), foi possível confirmar a obtenção do material organofílico, uma vez que a argila bentonítica sódica inicialmente apresentou distância interlamelar de 11,76 Å, e quando colocada em contato com os dois diferentes sais quaternários de amônio essa distância expandiu para 18,04 Å na argila tratada com Cetremide, e para 18,96 Å, na argila modificada com Dodigen, indicando dessa forma a efetiva intercalação do cátion orgânico;
- Por meio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), foi observado o surgimento de bandas de adsorção referentes aos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, confirmando a presença das cadeias orgânicas provenientes dos sais nas argilas, sem diferenças estruturais significativas entre as argilas tratadas com os diferentes sais (Cetremide e Dodigen);
- Em relação ao teste de inchamento de Foster, constatou-se que a argila organofilizada com o sal quaternário Cetremide apresentou maior afinidade no solvente gasolina, enquanto que a argila preparada com o sal quaternário Dodigen apresentou maior afinidade com o solvente acetona;
- A análise térmica por TG realizada nas argilas apresentou perdas de massas correspondentes à perda de água adsorvida, decomposição dos sais quaternários de amônio utilizados e, por fim, à desidroxilação do alumino-silicato.

• Dessa forma, pode-se inferir que os sais usados apresentam potencial na organofiliação das argilas e que aparentemente, as duas argilas organofílicas poderiam ser indicadas para incorporação em nanocompósitos. Pesquisas estão sendo desenvolvidas para confirmar tal aplicação e, estes resultados serão apresentados posteriormente.

### Agradecimentos

Os autores agradecem, à Clariant/PE, à Bentonisa do Nordeste/PB, ao LABMat - Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, ao CNPq/PIBIC, à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) e ao MCT/CNPq, CAPES/PROCAD-NF e CAPES/PRO-ENGENHARIA, pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.
- [2] 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.
- [3] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R., *Organoclays: properties, preparation and applications*, Applied Clay Science 42 (2008) 8-24.
- [4] Zeng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu, G. Q. (Max); Paul, D. R., *Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5, p. 1574-1592, 2005.
- [5] Díaz, V. F. R., *Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas*, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- [6] Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Morais, C. R. S.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Vieira, M. Q., *Effects of organoclays on the thermal processing of PE/clay nanocomposites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 90, p. 841-848, 2007.
- [7] 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.
- [8] Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Paz, R. A.; Pereira, O. D.; Lira, H. L.; Ito, E. N., *Structure and mechanical properties of polyamide 6/Brazilian Clay nanocomposites*, Materials Research, vol. 12, nº 2, p. 165-168, 2009.
- [9] Botelho, K. T., *Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in Situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- [10] Cabral, S. B.; Rodrigues, S. C. G.; Pereira, K. R. O.; Valenzuela Díaz, F. R.; Rodrigues, M. G. F., *Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo*, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 4.3, p. 21-28, 2009.
- [11] Vianna, M. M. G. R.; José, C. L. V.; Pinto, C. A.; Büchler, P. M.; Valenzuela Díaz, F. R., *Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos*, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo, p. 1860-1871, 2002.
- [12] Barbosa, R., *Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno*, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.
- [13] Cho, J. W.; Paul, D. R., *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*, Polymer, vol. 42, p. 1083-1094, 2001.
- [14] Odom, I. E., *Smectite clay minerals: properties and uses*, Phil. Trans. R. Soc. Lond., vol. 311, p. 391-409, 1984.
- [15] Souza, M. A., *Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes*, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- [16] Leite, A. M. D., *Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila*, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.
- [17] Kojuch, L. R., *Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a Partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6*, Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo para o setor de Petróleo e Gás PRH25-ANP/MCT, como requisito para concessão da ênfase em Petróleo e Gás, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.
- [18] Araújo, E. M.; Oliveira, A. D.; Araújo, H. L. D.; Araújo, K. D.; Barbosa, R., *Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon 6. Parte 1: comportamento mecânico*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 001, p. 38-45, 2006.