

Síntese e Caracterização de Argilas Montmoriloníticas Modificadas

RESUMO

Renata Guimarães Santos
renatasantos@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Eder Carlos Ferreira de Souza
souza.eder@gmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Vinícius Mariani Lenart
vmilenart@gmail.com
Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

Romeu Miqueias Szmoski
rmszmoski@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

OBJETIVO: Este estudo tem como objetivo investigar as modificações estruturais em bentonitas naturais após a adição de alguns surfactantes. **MÉTODOS:** Utilizou-se a Bentonita comercial e como surfactantes o SDS, o BCTMA e o CS, misturados com uma quantidade definida de água e mantidos sob agitação. Após a secagem as amostras foram peneiradas e a caracterização foi realizada empregando-se técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX). **RESULTADOS:** As análises de FT-IR indicaram a presença de bandas características dos tensoativos nos espectros, sugerindo a presença destes nos espaços interlamelares. Enquanto os resultados de difração de raios X mostraram deslocamentos dos picos da bentonita indicando a presença dos íons nas camadas de silicato desta e, portanto, uma variação do espaçamento basal na reflexão $d(001)$. **CONCLUSÕES:** A organofilização das amostras de argilas bentoníticas montmoriloníticas foram corroboradas para os três surfactantes analisados pelas duas técnicas empregadas. Futuramente, pretende-se empregar o material obtido como carga mineral em polímeros para o desenvolvimento de filamentos alternativos para impressoras 3D.

PALAVRAS-CHAVE: Argila bentonítica, organofilização, caracterização estrutural.

INTRODUÇÃO

As argilas são substâncias terrosas, de granulação fina, provenientes de material vítreo de origem ígnea como a cinza vulcânica. Estas substâncias, quando umedecidas, apresentam boa plasticidade e, devido a isso, desde a antiguidade são utilizadas na fabricação de tijolos, vasos, estatuetas etc. Ao passar dos anos, com a investigação e maior conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, esta substância tem recebido um número cada vez maior de aplicações, como, por exemplo, em catalisadores, fertilizantes, clarificantes de óleos e gorduras, tintas, filtros, cargas para polímeros entre outros [1]. Neste trabalho, objetivamos, sobretudo, esta última aplicação.

Embora a argila possua uma gama variada de aplicações, geralmente, ela primeiramente recebe uma modificação superficial por meio de alguma técnica química ou física específica. Dentre as diferentes técnicas utilizadas para esse fim destacamos a troca de íons, adsorção, grafitização, reação com ácidos, polimerização interlamelar, desidroxilação e liofilização [2]. Neste trabalho utilizamos a adsorção catiônica para a obtenção de argilas organofílicas, isto é, argilas com moléculas orgânicas intercaladas em suas camadas estruturais.

A intercalação de moléculas orgânicas nas camadas estruturais da argila resulta em conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas com interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede [3]. Além disso, tal intercalação faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila tornando-a mais hidrofóbica ou organofílica do que hidrofílica. As argilas mais utilizadas no processo de organofilização são as bentonitas, as quais são compostas sobretudo por minerais do grupo das esmectitas como a montmorilonita. Este mineral, cuja fórmula química é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm . Além disso, possui uma elevada capacidade de troca de cátions e inchamento em água. Tais características fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa e é, por este motivo, que as argilas montmoriloníticas são priorizadas na preparação das argilas organofílicas.

Para avaliar o processo de organofilização de argilas geralmente são utilizadas técnicas de caracterização como a espectroscopia no infravermelho (FT-IR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Aqui, foram empregadas as duas primeiras e maiores detalhes destas técnicas serão discutidos na seção seguinte. Nosso objetivo nesse trabalho é aplicar estas argilas montmoriloníticas organofilizadas em polímeros a fim de obter um material alternativo para impressoras 3D e que preservem as características termo-mecânicas dos filamentos comerciais atuais.

METODOLOGIA

Nesse trabalho utilizou-se a Bentonita e os surfactantes SDS, BCTMA e CS. Para a preparação das amostras observou-se o seguinte procedimento: para um sistema de 5% em massa, por exemplo, pesou-se 0,05 g do composto de SDS e 0,95 g de argila. Os compostos foram adicionados em um béquer e, posteriormente 50 ml de água destilada foi adicionada com auxílio de uma proveta. Em seguida, manteve sob agitação por um período de 1h a temperatura

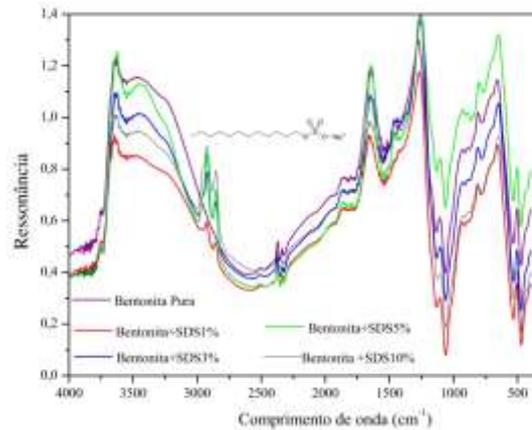
ambiente. Após este período foi filtrado para ser retirado o excesso de água e mantido em repouso na estufa em uma temperatura ambiente por cerca de 24h. Passando este tempo, a amostra foi desaglomerada em peneira de 200 mesh (abertura 45 μm). Seguiu-se o mesmo procedimento para a preparação de outras porcentagens de quantidade do composto bem como para os demais surfactantes (BCTMA e CS).

Para analisar a organofilização das amostras foram utilizadas duas técnicas de caracterização, a Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho (FT-IR) e a difração de raios X. A espectroscopia se baseia na vibração do estado rotacional que as moléculas podem apresentar e o resultado do espectro revela as propriedades e características das moléculas em relação à capacidade da substância em absorver e transmitir a radiação na região do infravermelho. As amostras foram caracterizadas na forma de pó sendo prensadas no formato de pastilhas. Para avaliar as modificações ocasionadas pelo processo de organofilização obteve-se inicialmente o espectro da amostra pura sem tratamento e comparou-se com os espectros e número de onda das amostras modificadas. Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que a luz visível. Quando um feixe monocromático de raios X incide sobre um material cristalino uma parte dele se espalha sob átomos da primeira camada, e parte passa e se espalha nas próximas camadas, esses raios espalhados se combinam e forma um padrão de difração. Em geral, a radiação pode ser transmitida, espalhada ou absorvida pela amostra. Neste trabalho avaliou-se os padrões de intensidade da onda espalhada em função do ângulo de varredura a fim de verificar as alterações nas distâncias interlamelar (planos basais) das amostras organofilizadas e puras, e nas primeiras em função da variação da concentração de surfactantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exhibe os resultados obtidos com o equipamento de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho em função do número de onda para a amostra pura e com diferentes concentrações de SDS. Analisando as bandas nesta figura verifica-se as vibrações associada à presença de alguns grupos funcionais. Observa-se, por exemplo, bandas para os números de onda 400 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , os quais correspondem a moléculas com radical do grupo Si-O, O-H. Essas bandas são típicas de grupos ligados a composição química da argila pura e foram observadas em todas as amostras. Os espectros constantes na figura também mostram alterações que correspondem a deformação assimétrica e simétrica presentes em ligações C-H, dos grupos (CH_3 e CH_2), em 2800 cm^{-1} . Comparando com a amostra pura verifica-se a presença de bandas na região 1350 cm^{-1} relacionados ao composto SDS e bandas intensas de deformação axial assimétricas e simétricas correspondente ao grupo SO_3^- (sulfonato). A ausência desse comportamento na amostra pura sugere uma eficácia do processo de organofilização nestas amostras.

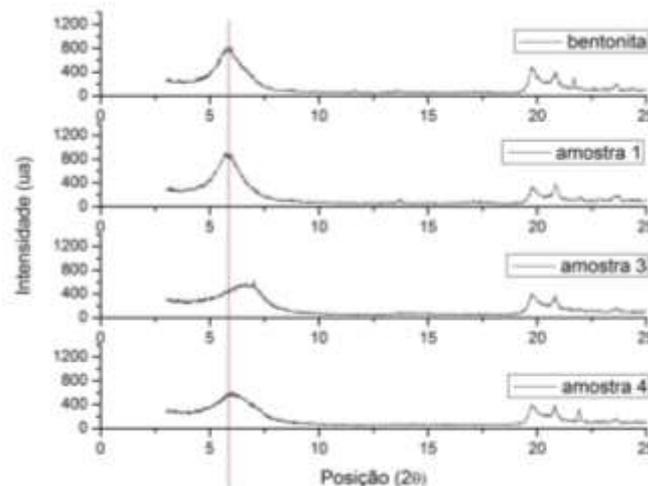
Figura 1 – Espectro de ressonância da argila pura e com SDS.



Fonte: Autoria própria (2017).

A Figura 2 exibe os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X para as amostras com SDS. Conforme pode ser observado, a adição do surfactante proporcionou um deslocamento do pico característico da bentonita ($2\theta = 5,7^\circ$). Como a localização deste pico está relacionada à distância dos planos basais é possível inferir que o surfactante alterou o espaçamento basal. Para concentrações maiores do que 3% ocorreu uma pequena diminuição destes e para 5% de surfactante a distância tornou-se aproximadamente a mesma da amostra pura, apenas ocorrendo um alargamento do pico. Embora não mostrado aqui, os demais surfactantes apresentaram comportamento semelhante ao observado para o SDS.

Figura 2 – Espectro de transmitância da argila pura e com CS.



Fonte: Autoria própria (2017).

CONCLUSÕES

Amostras de argilas bentoníticas montmoriloníticas foram organofilizadas usando três surfactantes distintos. As análises de FT-IR indicaram a presença de bandas características dos tensoativos nos espectros sugerindo a presença destes

nos espaços interlamelares e corroborando o processo de organofilização das argilas. Os resultados de difração de raios X mostraram deslocamentos dos picos da bentonita indicando a presença dos íons nas camadas de silicato da bentonita e, portanto, uma variação do espaçamento basal na reflexão $d(001)$. Verificou-se ainda que estes deslocamentos não apresentam um comportamento linear em relação à concentração dos surfactantes utilizados e atribuiu-se este achado ao empilhamento ou empacotamento das cadeias carbônicas dos surfactantes nas camadas. Isto explica a inversão do deslocamento do pico observada com o aumento da concentração do tensoativo. Cumpre ressaltar que a pesquisa continua em desenvolvimento e, atualmente, estas amostras de argilas organofilizadas estão sendo utilizadas como cargas poliméricas visando sua aplicações em manufatura aditiva.

Synthesis and Characterization of Modified Montmorillonite Clays

ABSTRACT

OBJECTIVE: This study aims to investigate the structural modifications in natural bentonites by addition of some surfactants. **METHODS:** Commercial Bentonite and SDS, BCTMA and CS were mixed with water and kept under constant agitation for a long time. The samples were dried and sieved, then it were characterized using infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. **RESULTS:** FT-IR analyzes indicated the presence of characteristic bands of surfactants in the spectra and, therefore, the presence of these bands in the interlamellar spaces . While the X-ray diffraction results showed displacements of the bentonite peaks by indicating the presence of the ions in the silicate layers of the bentonite due a variation of the basal spacing in the reflection d (001). **CONCLUSIONS:** The samples organophilization of montmorillonite bentonite clays were corroborated for the three surfactants analyzed and by the two techniques employed. In the future, we intended to employ the material obtained as mineral filler in polymers for the development of alternative filaments for 3D printers.

KEYWORDS: Bentonite clay, organophilization, structural characterization.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CLabmu-UEPG pela disponibilização dos laboratórios de pesquisa para a realização das medidas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.
- [2] BERGAYA, F.; LAGALY G. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 19, 1, 2001.
- [3] KAKEGAWA, N.; OGAWA M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. *Applied Clay Science*, v. 22, 137, 2002.
- [4] STUART, B.; *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons. 242 p., 2004.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

SANTOS, R. G. et al. Síntese e Caracterização de Argilas Montmoriloníticas Modificadas. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Renata Guimarães Santos

Av Monteiro Lobato, s/n - Km 04, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

