

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILA ORGANOFÍLICA/ BORRACHA

Silva, A. A. <sup>1</sup>; Pereira, K.R de O. <sup>2</sup>; Santana, L. N. de L. <sup>3</sup>; Rodrigues, M. G.F <sup>4</sup>; Wiebeck, H. <sup>5</sup>,  
Valenzuela-Diaz, F. R. <sup>5</sup>

1- Aluna do Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais /CCT/UFCG Universidade Federal de Campina Grande, 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil email: adriana\_anp@yahoo.com.br.

2- Aluno do Doutorado em Engenharia, LMPSol/PMT/EPUSP

3- Professora do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa/CCT/UFCG

4- Professora do Departamento de Engenharia de Química, DEQ/CCT/UFCG

5- Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LMPSol/PMT/EPUSP

### RESUMO

*Argilas esmectíticas organofílicas são materiais particulados, finamente divididos, obtidos a partir de bentonitas sódicas que incham em água. Têm sido utilizadas na obtenção de nanocompósitos silicato/polímeros dado que aumentam a compatibilidade matriz polimérica silicato. Estudos sobre uso de argilas organofílicas como cargas em borrachas, obtiveram nanocompósitos com notáveis melhorias nas propriedades mecânicas da borracha vulcanizada, comparada com borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo. O objetivo deste trabalho é preparar nanocompósitos argila organofílica/borracha natural, partindo-se de argilas organofílicas preparadas em laboratório utilizando-se argila esmectítica oriunda de Boa Vista/Paraíba. A argila organofílica foi caracterizada através de DR-X, IV, ATD/ATG e BET. Os nanocompósitos obtidos foram submetidos a ensaios de resistência mecânica sendo esses comparados aos obtidos com compósitos contendo negro de fumo. As amostras carregadas com argilas organofílicas apresentaram melhores desempenho de suas propriedades mecânicas quando comparadas às amostras carregadas com o mesmo teor de negro de fumo.*

Palavras-chave: argila, argila esmectítica, nanocompósito.

### INTRODUÇÃO

As argilas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica (altamente hidrofílica) <sup>(1)</sup> com a adição de sais quaternários de amônio, contendo ao menos uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono, em uma dispersão aquosa. Nestas dispersões aquosas as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, no maior grau possível, separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão torná-las organofílicas <sup>(2)</sup>. A quase totalidade dos compostos “argilas + substâncias orgânicas” foram sintetizadas com esmectitas. Dos argilominerais do grupo das esmectitas, a montmorilonita

propriamente dita foi a mais usada. A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC (capacidade de troca de cátions) desses argilominerais, e isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas <sup>(3)</sup>.

Silva <sup>(4)</sup>, Pereira <sup>(5)</sup>, José <sup>(6)</sup> e Vianna <sup>(7)</sup>, mostraram em seus trabalhos que as argilas organofílicas são aquelas que apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Em quais solventes orgânicos uma dada argila organofílica apresentará a capacidade de inchamento, irá depender do tipo de esmectita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica <sup>(8)</sup>. Apesar dos sais orgânicos serem os aditivos orgânicos mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral), aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas, podem ser intercaladas entre as lamelas do argilomineral. A função desses agentes, na obtenção de nanocompósitos argila/polímeros, é diminuir a energia superficial dos argilominerais e aumentar a sua molhabilidade pelo polímero. Podem conter grupos funcionais que reagem com o polímero, melhorando a adesão entre a fase inorgânica e a matriz <sup>(9)</sup>. Outro fator que deve ser ressaltado é que a nível mundial, o Brasil praticamente não produz argilas organofílicas. Do nosso conhecimento há apenas duas pequenas empresas produtoras desse tipo de materiais no país (INPAL-RJ e SPECTROCHEM-SP). Logo, quanto ao aspecto tecnológico, torna-se interessante, para a economia do Brasil, que se desenvolvam pesquisas sobre a obtenção de argilas organofílicas.

As principais características que fazem da borracha uma matéria prima indispensável à fabricação dos diversos itens atualmente conhecidos são: a sua elasticidade, resistência à abrasão, flexibilidade, impermeabilidade, resistência a corrosão provocada pela maioria dos produtos químicos e facilidade de adesão a tecidos e ao aço. A borracha pode ser reforçada com outros materiais como rayon, poliéster, nylon resultando em materiais de ótima resistência e flexibilidade <sup>(11)</sup>.

Enquanto os compósitos poliméricos convencionais, contendo cargas minerais, são baseados em dispersões micrométricas, os nanocompósitos silicato/polímero possuem partículas minerais com ao menos uma dimensão de ordem nanométrica. E devido às espessuras das lamelas dos argilominerais terem dimensões nanométricas, ao estarem separadas por material polimérico, nos nanocompósitos, é possível verificar os efeitos sinérgicos quanto às propriedades mecânicas,

térmicas e físico-químicas, quando comparadas com os polímeros puros ou os compósitos micrométricos convencionais <sup>(13)</sup>. Poucos estudos foram realizados utilizando argilas organofílicas como cargas em borrachas. Arroyo *et al.* <sup>(15)</sup> realizaram estudos envolvendo uma esmectita modificada com sal quaternário de amônio e uma borracha natural e obtiveram nanocompósitos argila/borracha com notáveis melhorias nas propriedades mecânicas da borracha vulcanizada quando comparada com a borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar nanocompósitos argila organofílica/borracha natural, partindo-se de argilas organofílicas preparadas em laboratório utilizando-se uma argila esmectítica oriunda do município de Boa Vista Paraíba.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas duas amostras de argilas esmectíticas oriundas do município de Boa Vista (PB), denominadas de **CB** (argila esmectítica Chocobofe não modificada) e **FG** (argila esmectítica Fluidgel tratada), fornecidas na forma bruta pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda. Após a organofilização estas argilas receberam a denominação **CBO** e **FGO** respectivamente. Como material de comparação foi utilizada uma argila organofílica comercial denominada **C30B**, comercializada pela empresa Southern Clay. Como carga de referência foi utilizado o negro de fumo **NF**. Os nanocompósitos obtidos foram denominados da seguinte forma: F1 (sistema contendo borracha pura), F19 (sistema argila organofílica **CBO**/borracha), F20 (sistema argila organofílica **FGO**/borracha), F21 (sistema argila organofílica **C30B**/borracha) e F22 (sistema **NF**/borracha).

### Métodos

Os Fluxogramas 1 (Figura 1a) e 2 (Figura 1b) descrevem de forma simplificada a metodologia de preparação das argilas organofílicas. Todo processo descrito de preparação das argilas organofílicas, foi realizado no laboratório do LMPSOL/PMT/EPUSP.

Foi utilizado para preparação de argilas organofílicas um tipo de sal quaternário de amônio comercial denominado: Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio (GENAMIN-CTAC50) fornecido pela empresa Clariant, localizada em São Paulo-SP

A borracha natural utilizada como matriz polimérica deste trabalho foi fornecida pela Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda, localizada na Rua Caramuru, 255 – VI. Conceição – Diadema - São Paulo – SP. A mesma é fabricada e comercializada pela indústria Hevea Tec. Para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se como cargas argilas organofílicas. As argilas organofílicas foram caracterizadas através dos métodos de difração de raios-X, IV, ATD/ATG e BET. Os nanocompósitos foram submetidos a ensaios mecânicos: Resistência a Tração, Alongamento na Ruptura, Densidade pelo Método Hidrostático e Dureza Shore A.

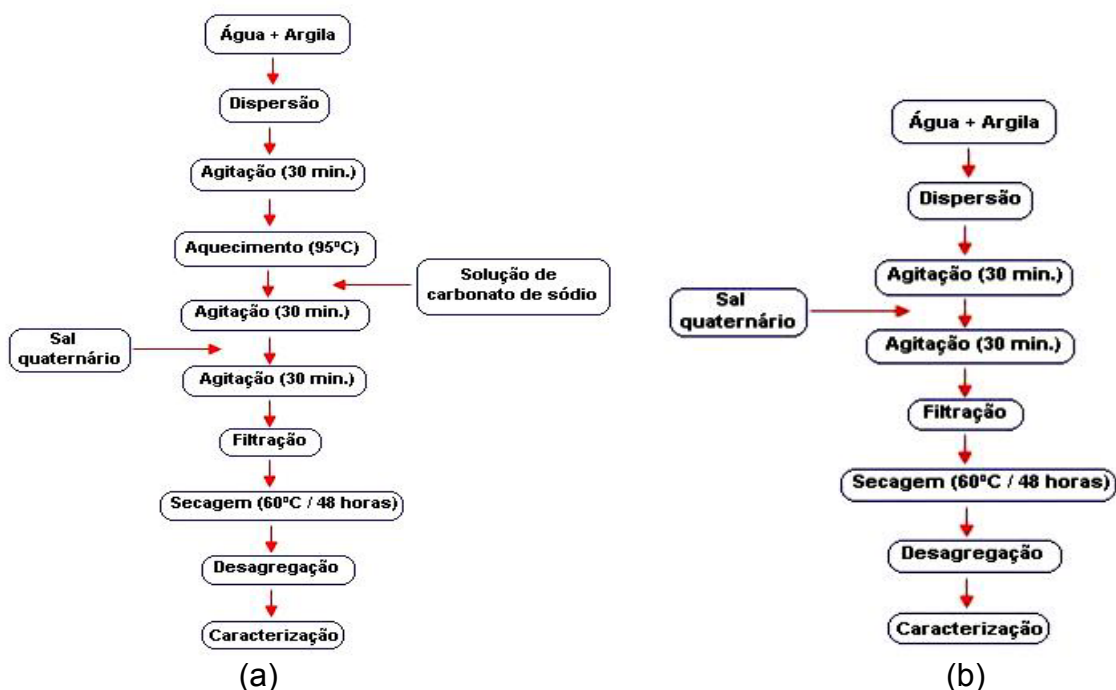


Figura 1: Preparação das argilas organofílicas. (a) Fluxograma 1: utilizando argilas não modificadas e (b) Fluxograma 2: utilizando argila comercial.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das argilas organofílicas

#### Difração de Raios-X

A Figura 2 mostra os difratogramas das argilas esmectíticas bem como das respectivas argilas organofílicas preparadas em laboratório. Analisando a Figura 2, podemos confirmar que para as amostras modificadas em laboratório (**CBO** e **FGO**),

ocorreu um deslocamento do pico referente à distância interplanar  $d_{001}$ , para ângulos menores quando comparadas com suas respectivas formas não modificadas (**CB** e **FG**). Podemos ainda verificar que em comparação com a argila **C30B** (tida como referência), as amostras modificadas em laboratório obtiveram distâncias interplanar  $d_{001}$  com valores relativamente compatíveis com argila organofílica comercial importada, ou seja, valores na faixa de 18-20Å. Confirmamos também a presença do grupo da esmectita (E) em todas as amostras estudadas, bem como a presença também do mineral acessório (Q).

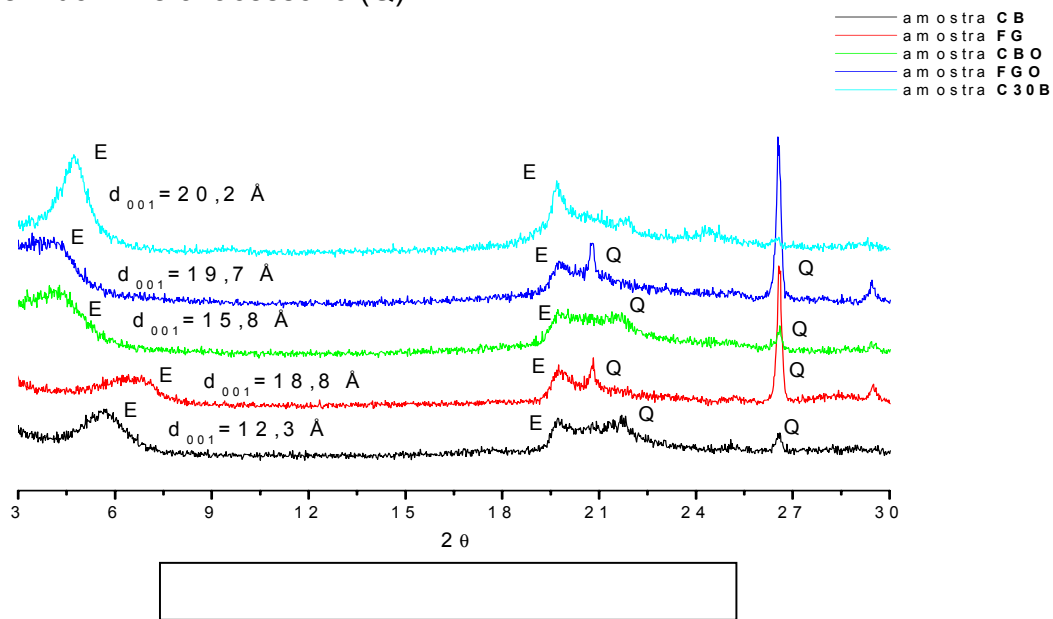


Figura 2: Análise conjunta dos DRX de todas as argilas estudadas.

### Espectroscopias na Região do Infravermelho

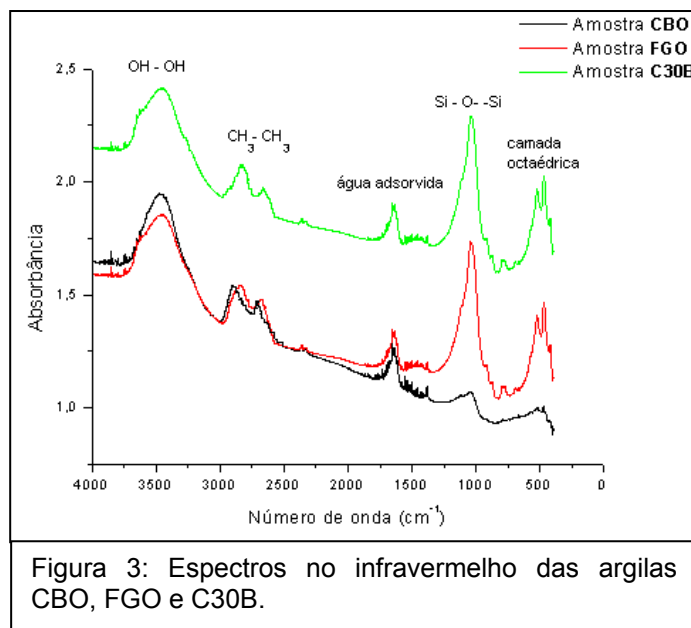


Figura 3: Espectros no infravermelho das argilas CBO, FGO e C30B.

Na Figura 3 estão apresentadas as espectroscopias na região do infravermelho para as amostras de argilas organofílicas **CBO**, **FGO** e **C30B**. O espectro de absorção na região do infravermelho das argilas **CBO** e **FGO** após o tratamento com o sal quaternário de amônio, revela a presença de novas bandas entre  $2005\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  referentes

às vibrações dos grupos  $\text{CH}_3$ , que fazem parte da estrutura química do sal que foi incorporado na argila. Comparando as amostras **CBO**, **FGO** com a amostra **C30B** pode-se verificar que há semelhança em seus espectros, pois todas essas amostras passaram por um processo de organofilização, ou seja, tratamento das mesmas com sais quaternários de amônio, fato esse evidenciado através de seus espectros de infravermelho, que exibem a presença notória do grupo  $\text{CH}_3$ .

### Análises Térmicas

A Figura 4 mostra as curvas ATD e TG para as amostras de argilas organofílicas preparadas em laboratório **CBO** e **FGO**, bem como para a argila organofílica comercial importada **C30B**.

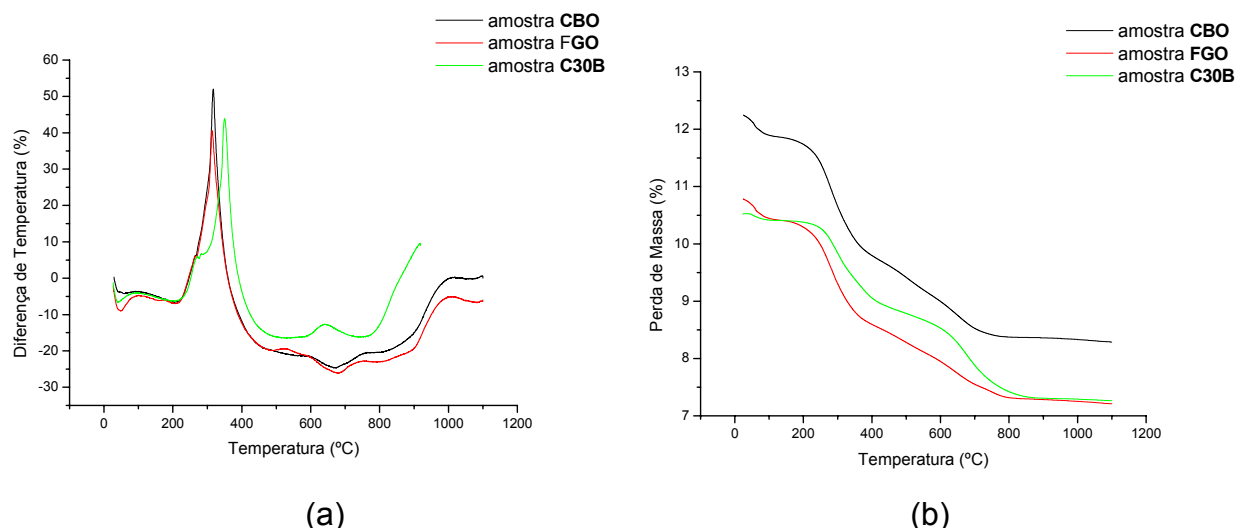


Figura 4: Análise Térmica das argilas estudadas. (a) ATD e (b) TG.

Analisando as curvas termodiferenciais das argila **CBO** e **FGO** observa-se um pico correspondente à perda de água residual, na faixa de 30°C. Na faixa de aproximadamente 360°C verifica-se um pico mais intenso característico da decomposição do sal quaternário de amônio que foi incorporado à estrutura da argila durante o processo de organofilização. Ocorre ainda na faixa entre 550°C e 650°C uma decomposição correspondente à desidroxilação. E um último pico exotérmico é verificado na faixa de 900°C a 1150°C devido provavelmente à combustão de resíduos carbonosos das reações de decomposição do sal quaternário, ocorridas na faixa de 360°C. Essas amostras apresentaram curvas termodiferenciais bastante parecidas com a curva da amostra **C30B**, ocorrendo apenas algumas variações nas temperaturas das respectivas transformações, dentre elas verifica-se que na curva

da **C30B** que a decomposição do sal quaternário de amônio que ocorre na faixa de 380°C. De acordo com as curvas termogravimétricas para amostras **CBO**, **FGO** e **C30B**, podemos verificar que: as amostras **CBO** e **FGO** apresentam comportamento térmico bastante similar. Observa-se que a perda de água dessas argilas modificadas organicamente ocorrem na faixa de 30-130°C, correspondente a 0,2%, enquanto para a amostra **C30B** ocorreu na região entre 30-150°C, em torno de 0,1%. Comparando esses resultados de perda de água com as amostras antes de serem organofilizadas (**CB** e **FG**), verifica-se uma perda de água superior para as amostras não tratadas organicamente (**CB** e **FG**), indicando que o caráter hidrofílico das argilas organofílicas foi sensivelmente reduzido. As perdas referentes à decomposição dos sais para as argilas organofílicas estudadas ocorreram em duas etapas. A primeira etapa ocorreu entre 180-400°C, com 2,0% para **CBO** e **FGO** e 1,5% para **C30B**, correspondente a decomposição inicial do sal. Na segunda etapa as perdas foram de 1,1% para **CBO** e **FGO** e 1,0% para **C30B**, na faixa de 500-800°C, referentes a decomposição final do sal orgânico.

#### Espectroscopia por dispersão de energia

Foram realizadas ainda, análises para a identificação dos elementos químicos presentes através de EDS. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos para as amostras **CBO(a)**, **FGO(b)** e **C30B(c)**. Através da análise de EDS verificou-se que

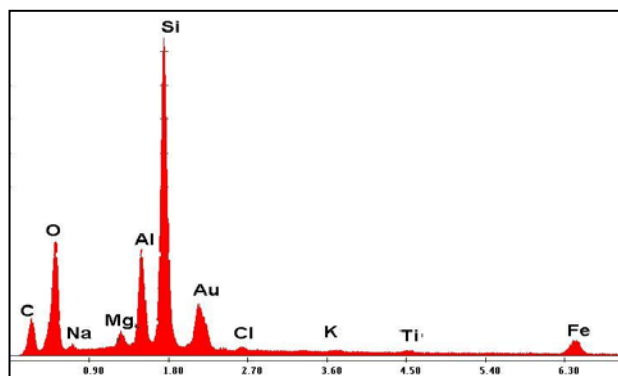


Figura 5a: Espectroscopia por dispersão de energia da argila CBO.

as amostras apresentam em suas composições, basicamente, Si e Al, característico de argilas esmectíticas. Traços de Na, K, Ti, Mg e Fe. A presença de Cl e C confirma a organofilização da argila.

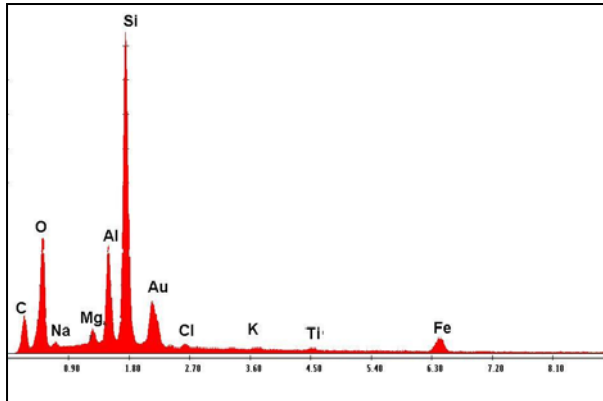


Figura 5b: Espectroscopia por dispersão de energia da argila FGO.

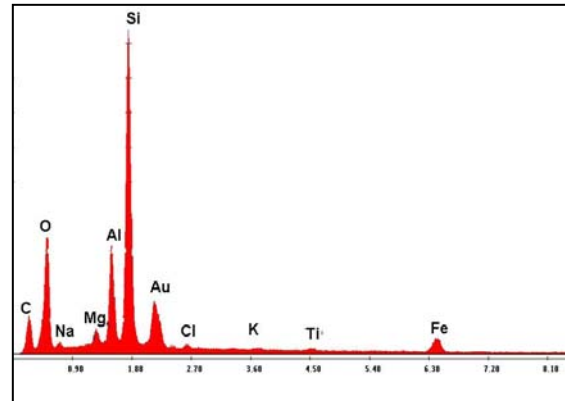


Figura 5c: Espectroscopia por dispersão de energia da argila C30B.

### Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

A Tabela 1 apresenta os valores referentes às propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 1: Propriedades Mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica/borracha e negro de fumo/borracha.

Material	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (shore A)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
F <sub>1</sub>	8,82±0,2	750±20	42±1,0	0,97±0,1
F <sub>19</sub>	16,76±0,2	650±20	50±1,0	1,01±0,1
F <sub>20</sub>	17,64±0,2	650±20	52±1,0	1,01±0,1
F <sub>21</sub>	14,60±0,2	675±20	47±1,0	1,01±0,1
F <sub>22</sub>	10,49±0,2	625±20	45±1,0	1,09±0,1

F1 – borracha sem carga

F19 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila não modificada (CBO)

F20 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila comercial sódica (FGO)

F21 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica comercial importada (C30B)

F22 – borracha carregada com 10 pcr de negro de fumo

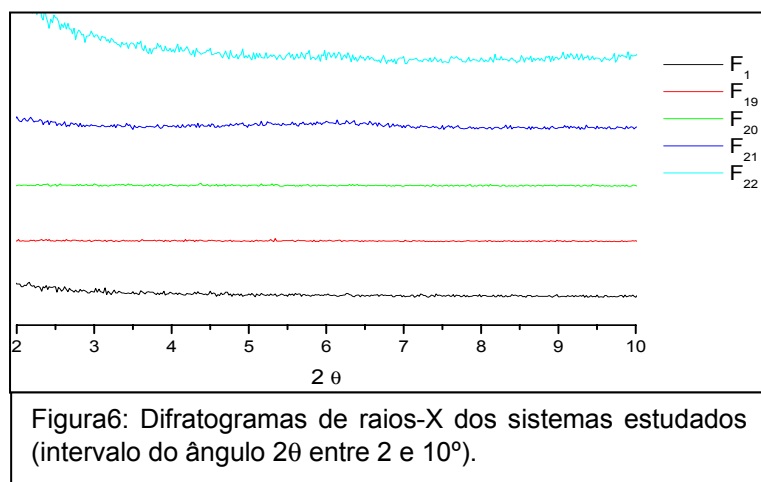
Fazendo uma análise comparativa de todas as propriedades mecânicas para as amostras com carga F19, F20, F21 e F22 com a F1 sem carga, observa-se que todas as amostras carregadas com argilas organofílicas (F19, F20, F21) apresentaram um desempenho de suas propriedades mecânicas superiores as amostras carregadas com a mesma quantidade (10pcr) de negro de fumo (F22) e a amostra sem carga (F1). Esses resultados confirmam o que já foi descrito por Arroyo<sup>(15)</sup>, ou seja, materiais carregados com argilas organofílicas exibem melhores propriedades mecânicas quando comparados aos carregados com cargas convencionais (negro de fumo). Outro fato que deve-se ressaltar é a possibilidade de

termos obtidos nanocompósitos argila organofílica/borracha de estrutura esfoliada, devido a essas melhorias expressivas verificadas em suas propriedades mecânicas.

### Difração de Raios-X (DRX)

Uma das técnicas indicadas para identificar a formação de um nanocompósito é a difração de raios-X (DRX).

A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios-X dos sistemas: borracha pura ( $F_1$ ), argila organofílica/borracha ( $F_{19}$ ,  $F_{20}$  e  $F_{21}$ ) e negro de fumo/borracha ( $F_{22}$ ).



Analisando a Figura 6, observa-se não houve reflexão basal do plano  $d_{001}$ , para nenhuma das amostras estudadas, o que evidencia a obtenção de nanocompósitos. Quanto à classificação podemos observar que o desaparecimento da reflexão

basal  $d_{001}$  deve ter ocorrido devido a extensiva separação interlamelar associada com a delaminação das camadas do aluminossilicato na matriz polimérica, assim temos uma forte evidência que obtivemos um nanocompósito do tipo esfoliado ou parcialmente esfoliado.

### CONCLUSÕES

- Os resultados de DRX indicaram que para as amostras organofilizadas em laboratório (**CBO e FGO**), houve um aumento nas distâncias basais do argilomineral, o que evidencia a intercalação do cátion orgânico. Para a amostra organofilizada industrialmente (**C30B**), verifica-se que a mesma apresentou um maior valor de  $d_{001}$  quando comparada com as amostras **CBO e FGO**.
- Os espectros de infravermelho para as argilas organofílicas sintetizadas em laboratório e industrialmente evidenciam a intercalação dos cátions quaternários de amônio, verificada a partir da presença de bandas características do  $\text{CH}_3$ .
- As curvas de ATD e TG mostram que houve um aumento na perda de massa

quando incorporado o sal quaternário de amônio nas amostras.

- Pela análise de EDS verificou-se a presença de elementos característicos da composição de argilas esmectíticas, além da presença do Cl e C o que evidencia a intercalação dos cátions quaternários de amônio nos argilominerais componentes das argilas estudadas.
- Observou-se que as amostras carregadas com argilas organofílicas apresentaram melhor desempenho de suas propriedades mecânicas quando comparadas as amostras carregadas com o mesmo teor de negro de fumo o que evidencia a obtenção de nanocompósitos silicato/polímero.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. Water air and soil pollution, v. 119, n. 1-4, p. 257-273, 2000.
2. VALENZUELA-DÍAZ, F. R. –Obtenção, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 1994.
3. MOREIRA, A. G. Preparação e caracterização de nanocompósitos poli(vinil butiral)/argila esmectítica. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
4. SILVA, A. A., KOZIEVITCH, V. F. J., TOFFOLI, S. M., FERREIRA, M.S., RODRIGUES, M. G. F., LIRA, H. L., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação e análise do inchamento de argilas organofílicas em tolueno, óleo diesel e etanol partindo-se de bentonitas da Paraíba, Univap, 2002.
5. PEREIRA, K. R. O, RODRIGUES, M.G.F ,Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba ., Dissertação de Mestrado, Campina Grande- PB, Março de 2003.
6. JOSÉ, C. V., Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

7. VIANNA, M. M. G. R. Ad/absorção de tolueno, etilbenzeno e xilenos por argilas organofílicas. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2005.
8. YANG, I. K.; TSAI, P. H. - Intercalation and viscoelasticity of poly(ether-block-amide) copolymer/montmorillonite nanocomposites: Effect of surfactant. *Polymer*, v. 47, p. 5131–5140, 2006.
9. FERREIRA, H. S. – Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I. Campina Grande, 2005.
10. Disponível em: <http://www.econocenter.com.br/reclagem/borracha.htm>. Acesso em: Maio de 2006.
11. Revista Borracha Natural, Ano VII, nº 45, Edição março/abril de 2003.
12. Disponível em: <http://www.vulcanizar.com.br/>. Acesso em: Maio de 2005
13. KOJIMA, Y.A.; USUKI, K.; KAWASUMI, A.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KARAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6/clay hybrid. *Journal of Materials Research*, v. 6, 1017-1022, 1993.
14. CAPONERO, J. –Reciclagem de Pneus, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
15. ARROYO, M., LÓPEZ-MACHADO, M. A., HERRERO, B. –Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, 44, 2447-2453, 2003.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ORGANOCLAY/RUBBER NANOCOMPOSITES

### ABSTRACT

Organophilic clays are finely divided powders that swell in organic liquids. They are usually fabricated from sodics bentonites that swell in water. Organophilic clays are one of the main kind of fillers more used in silicate polymer nanocomposites as they increase the polymer silicate surface compatibility, allowing the lamellar elementary particles of the clay minerals to be embebbed by the polimeric matrix. Recent studies on the use of organophilicclays as fillers for natural rubber, had got materials with remarkable improvements in the mechanical properties of the

vulcanized rubber, compared with filled rubber with the same amount of carbon black. The objective of this work was to obtain organophilic clays /natural rubber nanocomposites, using an smectitic clay from the city of Boa Vista, Paraíba, Brazil. The organophilic clay was characterized by XRD, IR, DTA/TGA and BET. The nanocomposites had been submitted the resistance assays showing remarkable properties. The sample filled with organophilic clay showed better mechanical properties when compared with the sample filled with carbon black.

Key-words: organophilic clay, smectitic clay, nanocomposite, natural rubber.