

OBTENÇÃO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS - ORGANOVERMICULITA

Lisiane N. L. S.¹, Andrea L. S.¹, Estefane A. B.¹, Gelmires A. N.¹, Romualdo Rodrigues Menezes²

⁽¹⁾Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG
Av. Aprígio Veloso, 882 – CEP 58.109-970, Campina Grande-PB

⁽²⁾Departamento de Engenharia de Materiais - UFPB

e-mail: lisiane@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

A organovermiculita é obtida pela incorporação do sal quaternário de amônio no espaço interlamelar do argilomineral vermiculita. Esse trabalho teve como objetivo obter argilas organofilicas a partir da vermiculita, visando sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos. Foi estudado a variação da distância interplanar basal do argilomineral vermiculita quando tratado com um sal iônico (Praepagem WB) e um tensoativo (Amina Etoxilada TA50) em diversas concentrações. Antes de sua interação com o sal quaternário de amônio o argilomineral foi submetido a um processo de troca catiônica com Na₂CO₃, para substituir o Mg²⁺ por Na⁺, visando o favorecimento do processo de inserção do sal orgânico entre as camadas da vermiculita. Os resultados obtidos mostraram que o processo de organofilização proporcionou aumento da distância basal do argilomineral, atingindo-se valores de até 60,0 Å. Comparando-se os resultados de organofilização, utilizando o sal Praepagem WB, da vermiculita apenas beneficiada com a beneficiada e pré-ativada (concentração de 125 meq do Na₂CO₃ durante um período de 5 dias) observou-se melhor desempenho para a pré-ativada. Para o tensoativo, Amina Etoxilada TA50, não foi observado variações significativas com o aumento da concentração. A afinidade da organovermiculita por solventes orgânicos foi confirmada pelo teste de inchamento de Foster e os melhores resultados foram observados para o óleo diesel e a gasolina.

Palavras-chave: Vermiculita, Pré-ativação, Sal quaternário de amônio.

INTRODUÇÃO

Argilominerais naturalmente são hidrofílicos (possuem afinidade pela água) e portanto, eles não são eficientes sorventes para compostos orgânicos. Nas últimas quatro décadas muitos autores investigaram modificações, incluindo intercalações de argilominerais, com vários cátions orgânicos, especialmente os surfactantes catiônicos com grupos quaternários de amônio. Após a intercalação com esses sais e a troca dos cátions, esses argilominerais torna-se complexos hidrofóbicos que prontamente adsorvem compostos orgânicos ⁽¹⁾. Os argilominerais quando tratados com compostos orgânicos tem sua superfície transformada, tornando-se um material com características hidrofóbicas, ampliando seu uso industrial e despertando pesquisas em novas áreas ⁽²⁾.

A introdução de surfactantes catiônicos na estrutura das argilas possibilita o uso na remoção de poluentes tanto de origem orgânicas como inorgânicas. A intercalação de surfactantes entre camadas das argilas confere inchamento em compostos orgânicos, aumentando o espaço basal entre camadas ⁽³⁾.

As argilas organofílicas foram obtidas nos últimos anos, usando-se esmectitas como bentonita, caulinita e haloisita modificadas, com vários tipos de sais quaternários e tensoativos. Entretanto, o argilomineral vermiculita, um silicato hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro, possuem uma grande superfície interna, uma elevada capacidade de troca de cátions, e a carga negativa mais elevada, em comparação com outros filosilicatos 2:1⁽¹⁾. Assim, a possibilidade de um alto índice de organofilização desse argilomineral se faz presente, levando-se em consideração que suas propriedades intrínsecas são bem melhores que á desses outros argilominerais utilizados até hoje para a obtenção de organofílicas.

Dentro deste contexto, este trabalho teve objetivo de obter argilas organofílicas a partir do argilomineral vermiculita, com o propósito de sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos. As avaliações da Capacidade de troca de cátions (CTC) e da distancia interplanar foram utilizadas como parâmetros para avaliar o processo de organofilização, foi analisado também a habilidade da organovermiculita para adsorção de compostos orgânicos.

MATERIAL E MÉTODOS

O argilomineral vermiculita foi fornecido pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A, localizada no município de Santa Luzia-PB. O sal de pré-ativação utilizado foi o Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) anidro PA fabricado pela VETEC. Os tensoativos utilizados

foram: *Praepagem WB*® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa foi fornecido pela empresa CLARIANT-SP e Amina Etoxilada TA 50®, com 100% de matéria ativa fabricado pela OXITENO.

Inicialmente a vermiculita foi submetida a moagem, passada em peneira ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm). Posteriormente foi tratada com uma solução de carbonato de sódio, utilizando-se 24,3 g de argila vermiculita natural e o carbonato de sódio (Na₂CO₃), nas proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100g sendo esses valores baseados na CTC do argilomineral, durante um período de 5, 10, 20, 30 e 60 dias em recipientes plásticos fechados.

No processo de organofiliação foi utilizado o sal cloreto de diestearil dimetil amônio, preparou-se uma dispersão contendo 24,3 g do argilomineral vermiculita (apenas beneficiado e beneficiado e tratado com carbonato de sódio) em 500 mL de água deionizada, logo após foi adicionado o sal quaternário de amônio *Praepagem WB*® nas concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% (da massa do sal em relação á massa da argila). A suspensão foi submetida á agitação mecânica constante durante 20 min, a uma velocidade de 17.000 rpm. O material foi filtrado em funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa em temperatura média de 60°C por 48h e desagregado em almofariz manual até se obter um material pulverulento. O produto final foi armazenado para posterior caracterização.

Para a obtenção da argila organofílica utilizando o tensoativo TA50®, preparou-se uma dispersão contendo 24,3 g do argilomineral vermiculita (apenas beneficiado) em 500 mL de água deionizada, logo após foi adicionado o tensoativo nas concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% (da massa do sal em relação á massa da argila). A suspensão foi submetida á agitação mecânica constante durante 20 min, a uma velocidade de 17.000 rpm. O material foi filtrado em funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo, seco em estufa em temperatura média de 60°C por 48h e desagregado em almofariz manual até se obter um material pulverulento. O produto final foi armazenado para posterior caracterização.

As amostras foram submetidas às seguintes caracterizações: capacidade de troca de cátions (CTC) e difração de raios-X (DRX). O ensaio de CTC foi realizado no Laboratório de Análises de Água e Solo da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN), situada em Natal – RN. Essa técnica foi realizada apenas para a vermiculita organofilizada com o sal *Praepagem WB*®. Todas as amostras foram analisadas por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu com radiação Cu K α (40KV/40mA), tensão de 40KV, corrente de 30mA, monitorando ângulos

de difração 2θ , tamanho de passo de 0,020 graus de 0 a 10° e tempo por passo de 1,000s. As análises por difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

Posteriormente foi realizado o estudo da compatibilidade entre as argilas obtidas após modificação com os tensoativos. Os líquidos orgânicos empregados para o estudo de inchamento serão: gasolina (Petrobrás), óleo diesel (Petrobrás), óleo lubrificante para motores (Petrobrás), os quais foram adquiridos em um posto de combustível situado na cidade de Campina Grande-PB. O ensaio consistiu em adicionar 1g da amostra de argila organofílica em 50 mL do solvente, deixando o sistema em repouso por 24 horas foi efetuado a leitura do volume da coluna de argila. Logo em seguida o conteúdo da proveta foi agitado mecanicamente com bastão de vidro durante 5 minutos, deixando por mais 24 horas em repouso e após foi efetuado a segunda leitura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de capacidade de troca catiônica (CTC) para as amostras de vermiculita natural, tratada com o carbonato de sódio e organofilizada estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Valores da Capacidade de Troca Catiônica (CTC).

Variável	Vermiculita Natural	Vermiculita tratada com Na ₂ CO ₃	Organovermiculita (argilomineral sem pré-ativação)	Organovermiculita (argilomineral pré-ativado com Na ₂ CO ₃)
CTC meq/100g	115,0	178,97	63,49	70,85

A capacidade de troca catiônica para a vermiculita natural (VMT) foi de 115,0 meq/100g. Este valor encontra-se na faixa de 100-200 meq/100g, que também foi encontrado por outros autores ^(4,5,6). Para a vermiculita sódica (VMT-Na) o valor encontrado foi de 178,97 meq/100g, o que indica que com a substituição dos cátions da vermiculita pelo sódio sua capacidade de troca catiônica foi aumentada, evidenciando um possível favorecimento da modificação orgânica desse argilomineral. Os complexos argilo-orgânicos (organovermiculitas) apresentaram menor CTC, indicando uma provável intercalação do sal quaternário de amônio entre as camadas do argilomineral.

A Figura 1 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada com o (Na_2CO_3) por 5 e 10 dias em proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100 g e organofilizada utilizando o sal quaternário na concentração de 50% da massa do sal em relação á massa da argila

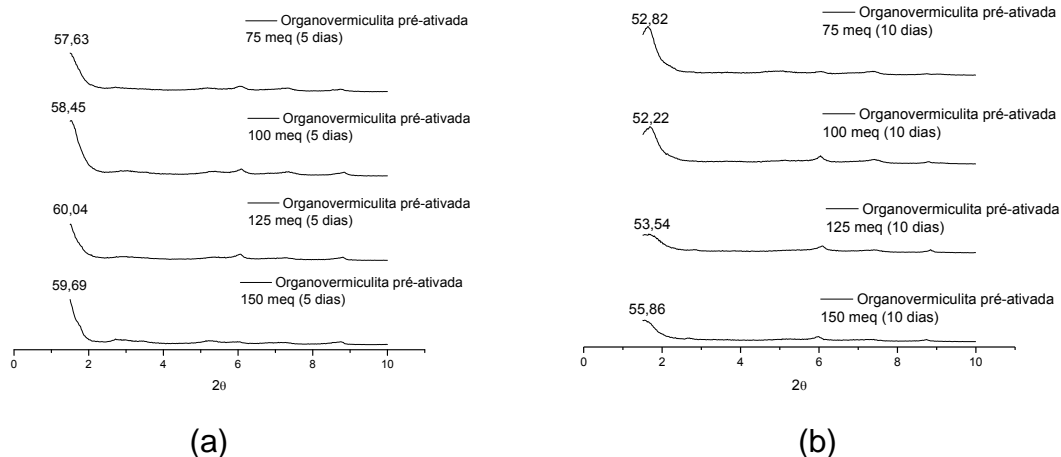


Figura 1- Difratogramas de raios X da vermiculita pré-ativada com o (Na_2CO_3) e organofilizada utilizando o sal quaternário de amônio Praepagem WB, durante 5(a) e 10(b) dias.

Em trabalho realizado anteriormente por Silva et al. ⁽⁷⁾, foi analisado o difratograma da amostra de vermiculita natural no qual foi determinado a distância interplanar basal d_{001} de 14,32 Å. Analisando os difratogramas da Figura 1a, verificou-se que com o aumento da concentração do carbonato houve um aumento da distância interplanar, como também observado por OSMAN⁽⁸⁾. Entretanto, a partir de 125 meq permaneceu praticamente constante. Provavelmente os cátions atingiram o limite de permuta máximo quando submetidos às condições de organofilização supracitadas. Analisando os difratogramas da Figura 1b verificou-se distâncias interplanares basais de 52,82 Å; 52,22 Å; 53,54 Å e; 55,86 Å, respectivamente. Não foi observado nenhum aumento significativo da distância interplanar com a variação da concentração do sal quando se estabeleceu um tempo de pré-ativação de 10 dias. As maiores distâncias foram observadas para a ativação realizada durante cinco dias, para as concentrações de 125 e 150 meq do carbonato, atingindo-se valores de até 60,0 Å. Em trabalho realizado por outros pesquisadores ⁽⁹⁾ também foi observado o mesmo comportamento, entretanto, o processo de ativação foi realizado durante seis meses e a distancia interplanar basal máxima foi 38,2 Å.

A Figura 2 apresenta os difratogramas da vermiculita organofílica pré-ativada com 125 meq de Na_2CO_3 , com variação nas concentrações do sal quaternário de amônio praepagem de 30, 35, 40, 50 e 60% de massa em relação á massa da argila. Analisando

os difratogramas, verificou-se distâncias interplanares variando de 52,54 Å a 58,84 Å, o maior valor alcançado foi para a concentração de 60% do praepagem. Tal resultado provavelmente deve-se a quantidade do tensoativo que proporcionou maior troca catiônica entre os cátions trocáveis e o sal quaternário de amônio.

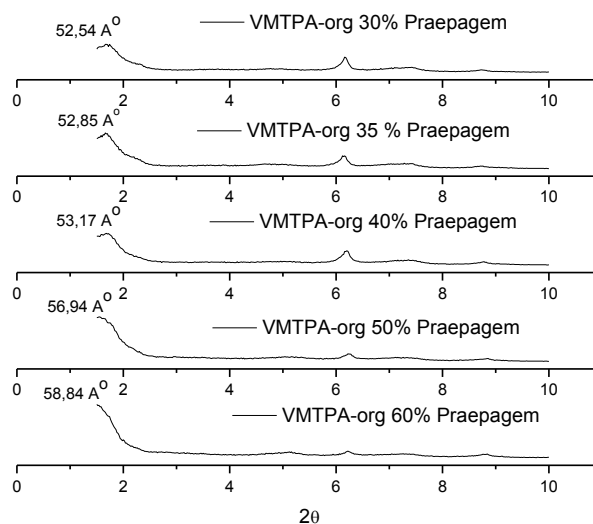


Figura 2 - Difratogramas de raios X da Vermiculita organofílica pré-ativada, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do sal quaternário de amônio praepagem.

A Figura 3 apresenta os difratogramas da vermiculita organofílica sem pré-ativação com variação nas concentrações (30, 35, 40% da massa do sal em relação á massa da argila) do tensoativo amina graxa etoxilada (TA 50).

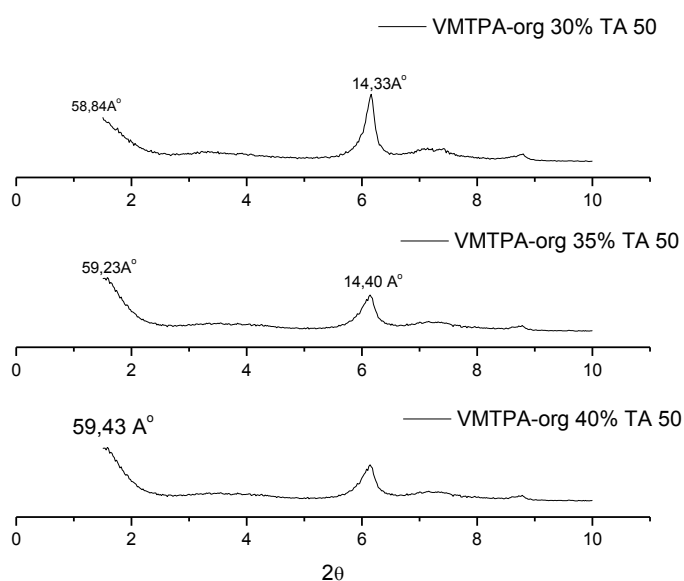


Figura 3 - Difratogramas de raios X da Vermiculita organofílica pré-ativada, com concentrações de 30, 35, 40 do sal quaternário de amônio TA 50.

Analisando os difratogramas observou-se que houve indicação da intercalação nas intercamadas do argilomineral vermiculita, devido ao deslocamento do pico característico para menores ângulos e o aumento da distância interplanar basal de 14,33 Å para, 58,84 Å. Também foi observado um pico característico da vermiculita natural, provavelmente devido a não interação do tensoativo com todas as camadas do argilomineral. Observou-se também que com o aumento da concentração do tensoativo não houve uma variação considerável nos valores das distâncias interplanares para as concentrações utilizadas.

A Figura 4 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita natural e as vermiculitas organofílicas, obtidas a partir das amostras de vermiculita natural e pré-ativada com o Na₂CO₃, e tratadas com o sal quaternário de amônio praepagem WB. Para o teste do inchamento de Foster, valores iguais ou inferiores a 2mL/g são considerados como “não inchamento”; de 3 a 5mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”.

Verificou-se que o argilomineral vermiculita na sua forma natural não apresentou boa afinidade com o óleo diesel, a gasolina e o óleo lubrificante, uma vez que apresentou baixos valores (iguais ou inferiores a 2mL/g).

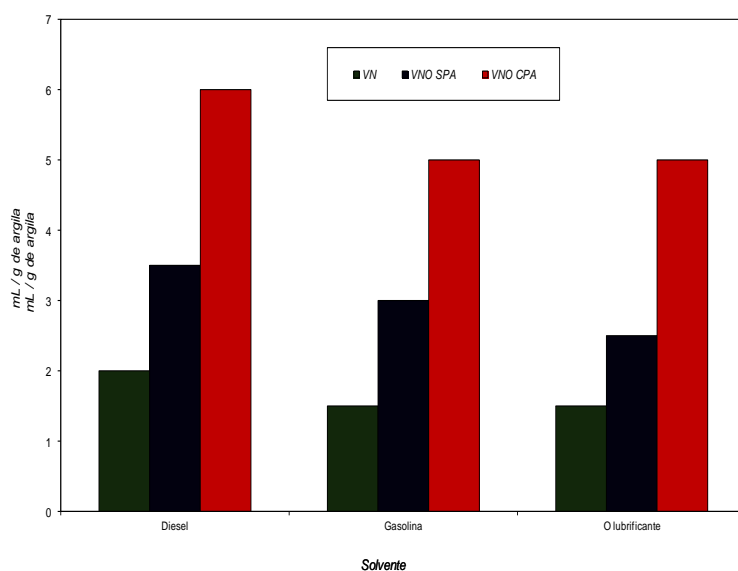


Figura 4 – Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílico com e sem pré-ativação (sem e com agitação).

A organovermiculita sem pré-ativação, apresentou baixa afinidade para o óleo diesel e a gasolina e nenhuma afinidade para o óleo lubrificante. Segundo BERTAGNOLLI ⁽¹⁰⁾, o baixo potencial de afinidade entre argilas organofílicas e o óleo lubrificante poderia ser

explicado pela viscosidade, que nesse caso dificultaria a adsorção das moléculas orgânicas constituintes do lubrificante.

A organovermiculita obtida com pré-ativação apresentou afinidade com os reagentes orgânicos testados, sendo essa afinidade considerada baixa para a gasolina e óleo lubrificante, justificáveis através da pouca afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante e média para o óleo diesel. Esse resultado corrobora com resultados alcançados em outros trabalhos ^(11,12) nos quais o argilomineral bentonita foi organofilizado com o sal Praepagem e após testes de inchamento de Foster, verificou-se que de todos os meios dispersantes testados houve uma maior interação entre o óleo diesel e essa argila tratada, verificado pelo aumento no inchamento em relação ao inchamentos com outros dispersantes.

A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita natural e a vermiculita organofílica obtida a partir do tensoativo TA 50. Pode-se observar que a organovermiculita apresentou afinidade com o óleo diesel e com a gasolina, no entanto, não apresentou interação com o óleo lubrificante. O óleo diesel apresentou maior interação com o tensoativo quando comparado com o preapagem. Provavelmente, a adsorção de compostos nas argilas organofílicas depende do tipo de cátion orgânico presente na superfície da argila organofílica.

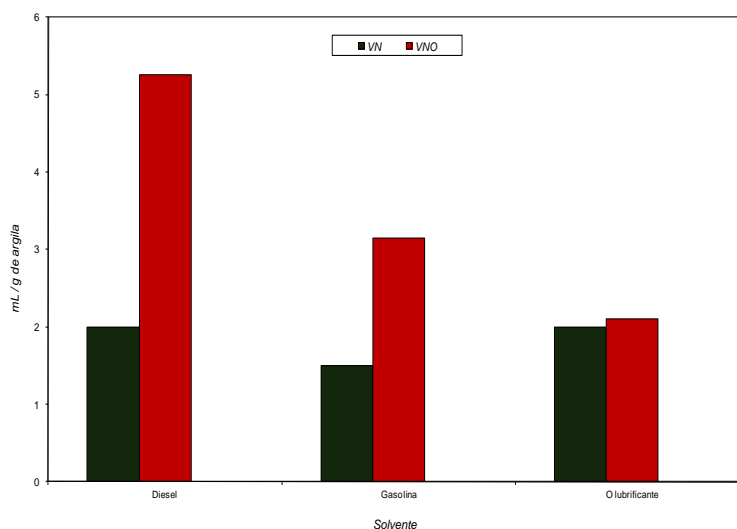


Figura 5 - Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílico utilizando o sal quaternário TA 50.

CONCLUSÃO

O processo de pré-ativação do argilomineral vermiculita com o carbonato de sódio se faz necessário, uma vez que, o melhor desempenho em termos de aumento do

espaçamento interplanar basal foi apresentado para a vermiculita pré-ativada e organofílica, atingindo-se valores de até 60,0 Å. O aumento do tempo de pré-ativação não influenciou na distância interplanar basal, para todas as percentagens de carbonato estudadas, concluindo-se que 5 dias é o tempo suficiente para a troca iônica. Para o tensoativo, observou-se o maior aumento para a concentração de 40%, entretanto, ainda foi observado a presença de um pico característico do argilomineral vermiculita. A organovermiculita sem pré-ativação apresentou baixa afinidade para o óleo diesel e a gasolina e nenhuma afinidade para o óleo lubrificante e a organovermiculita obtida com pré-ativação apresentou afinidade com os todos os reagentes orgânicos testados. A organovermiculita obtida com o tensoativo TA 50 apresentou afinidade com o óleo diesel e com a gasolina, no entanto, não apresentou interação com o óleo lubrificante.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento do projeto (processo 579613/2008) e a UFCG pela concessão da bolsa PIBIC. Aos colegas do Laboratório Reciclagem de Materiais (RESILAB) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, onde este projeto foi desenvolvido, por todo apoio e contribuição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PLACHÁ, D.MARTYNKOVA G. S., RUMMELIB M. H “**Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene**”. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008.
2. WANG, L; CHEN Z; WANG X; YAN S; WANG J; FAN Y. Preparations of organovermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study. **Applied Clay Science**, v.51, p.151–157, 2011.
3. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. **Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide**. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 515-525, 2005.
4. ASSUNÇÃO, L. M. C. **Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordestinas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, PB, 1985.
5. SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, vol. 1, São Paulo, 1992.
6. MACHADO, L. C. R., **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas**. Dissertação de

(Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais), Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2000. 150p

7. SILVA, A. L; NEVES, G. A; FERREIRA, H. C; SOUSA, F. K. A; MENEZES, R. R; SANTANA, L. N. L. Preparação da organovermiculita utilizando várias concentrações do sal quaternário cloreto de diestearil dimetil amônio. **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu, 2010.
8. OSMAN, M. A., Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio J. Mater. **Chem.** v.16,p.3007–3013, 2006.
9. DARYN, S.; W. THOMAS, R.; K., The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and Its Subsequent Swelling with Organic Solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.255, n.2, p.303-311, 2002.
10. BERTAGNOLLI, C. **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Campinas, SP, 2010.
11. FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., NEVES, G. A., e FERREIRA, H. C., Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica 54**. p. 77-85, 2008.
12. OLIVEIRA, M. F. D. **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Natal, RN, 2009.

OBTENTION OF CHEMICALLY MODIFIED CLAYS - ORGANOVERMICULITES

ABSTRACT

The organovermiculite is obtained by incorporating the quaternary ammonium salt in the clay mineral vermiculite interlayer space. The objective of this work was to prepare organovermiculites for applications in organic contaminants adsorption. The variation of interlayer space was determined when the vermiculite was treated with an ionic salt (Praepagem WB) and a non-ionic salt (Amina Etoxilada TA50) in different concentrations. Before interacting with quaternary ammonium salt, the clay mineral was subjected to cationic change process with Na_2CO_3 to substitute Mg^{2+} by Na^+ . The results showed enlargement of interlayer space, reaching values up to 60.0 Å. The vermiculite pre-

activated with Na_2CO_3 during 5 days and modified with the Praepagem WB showed the best performance. Amina Etoxilada TA50 salt was not observed significant changes with increasing concentration. The affinity of organovermiculite for organic solvents was confirmed by Foster swelling test and the best results were observed with diesel and petrol as solvents.

Keywords: Vermiculite, Pre-activation, Quaternary ammonium salts.