

ESTUDO COMPARATIVO DE ORGANOVERMICULITAS UTILIZANDO VERMICULITA NATURAL E EXPANDIDA

Andrea L. S.¹; Hudson A. B.¹.; Francisco K. S.¹; Romualdo R. M.²; Gelmires A. N.¹;
Lisiane N. L. S.¹;

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais
Av Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó- Cidade Universitária.
CEP 58.109-970 Campina Grande – PB – Brasil,
dea_lopes@hotmail.com

² Universidade Federal da Paraíba

RESUMO

Organovermiculitas foram obtidas utilizando-se a argila vermiculita na sua forma natural e expandida com a finalidade de utilização desses novos materiais na adsorção de compostos orgânicos. O tensoativo utilizado foi o Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa. Análises por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho (IR), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas para a comprovação da obtenção dessas organovermiculitas. Testes de inchamento de Foster e testes de sorção foram realizados para evidenciar a afinidade e o percentual de sorção dessas organovermiculitas. Os resultados mostram em ambos os casos que o sal foi incorporado á estrutura da argila, confirmando assim a organofilização. As organovermiculitas apresentaram capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados, sendo que, os melhores resultados foram observados para o óleo diesel.

Palavras-chave: Argilas Organofílicas, vermiculita, adsorção.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o ambiente marinho, é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais e residenciais ou mesmo derramamento de óleos, que acarretam mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas. Recentemente observou-se um aumento particular no interesse e na preocupação com a contaminação dessas águas já que, nas últimas décadas, a influência do homem sobre os ecossistemas marinhos tornou-se muito mais intensa⁽¹⁾. Um dos métodos existentes para a remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, é a utilização de argilas organofílicas, que são argilas obtidas pela intercalação de tensoativos em suas camadas, o que faz com que sua natureza hidrofílica passe a ser hidrofóbica (com afinidade por orgânicos). Estudos

mostraram que a eficiência na interação entre moléculas orgânicas e argilas organofílicas, leva essas argilas a desempenharem o papel de excelentes adsorventes orgânicos ⁽²⁾.

A vermiculita é um silicato hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro, geralmente formado pela alteração hidrotermal de minerais tais como mica, biotita e flogopita. Como micas, vermiculitas são silicatos em camadas, Sua unidade básica estrutural é uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (filossilicatos 2:1)⁽³⁾, sua capacidade de troca catiônica é estimada em valores na faixa entre 100 a 200 meq/100 g. A principal propriedade da vermiculita é a de esfoliar, ou expandir, quando submetida a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade e esta característica o difere de outras micas ⁽⁴⁾.

Este trabalho teve como objetivo obter organovermiculita a partir da vermiculita natural e expandida com a finalidade de utilizá-la na adsorção de compostos orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O argilomineral vermiculita utilizado foi fornecido pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A, localizada no município de Santa Luzia-PB. Na pré-ativação empregou-se o Carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA da marca VETEC. O tensoativo utilizado foi o Praepagem *WB*® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa, Fabricado pela empresa CLARIANT-SP. A vermiculita (24,3 g) foi tratada com uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) na proporção de 125 meq/100g, sendo esse valor baseado na CTC do argilomineral seco, a cura ocorreu durante um período de 5 dias. A expansão da vermiculita foi realizada a uma temperatura de 1000°C, utilizando-se um forno-mufra elétrico da marca Quimis, modelo Q-318D24. Após a expansão foi realizado o processo de pré-ativação.

Para a preparação da argila organofílica, uma dispersão contendo 24,3 g do argilomineral vermiculita, pré-ativada ou expandida em 500 mL de água deionizada, foi preparada logo após foi adicionado o tensoativo (concentração de 60% de massa em relação á massa do argilomineral). 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 que se obter um material pulverulento. O material foi passado em peneira ABNT n° 200 O produto final foi caracterizado.

As análises no infravermelho da argila antes e após a modificação orgânica foram feitas em um espectrômetro de absorção As amostras foram caracterizadas no

Espectrômetro FT-IR modelo Spectrum 400 MIR/NIR Faixa de varredura de 14.700 – 350 cm^{-1} . O material foi caracterizado por difração de raios-X, em aparelho com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40KV/40mA), tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho de passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s. As amostras foram submetidas à análise térmica diferencial e termogravimétrica, em aparelho SHIMADZU DTG 60H, com taxa de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$, com atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado com taxa de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) e (b) apresenta os espectros de infravermelho das organovermiculitas obtidas a partir da vermiculita natural (a) e da vermiculita expandida (b).

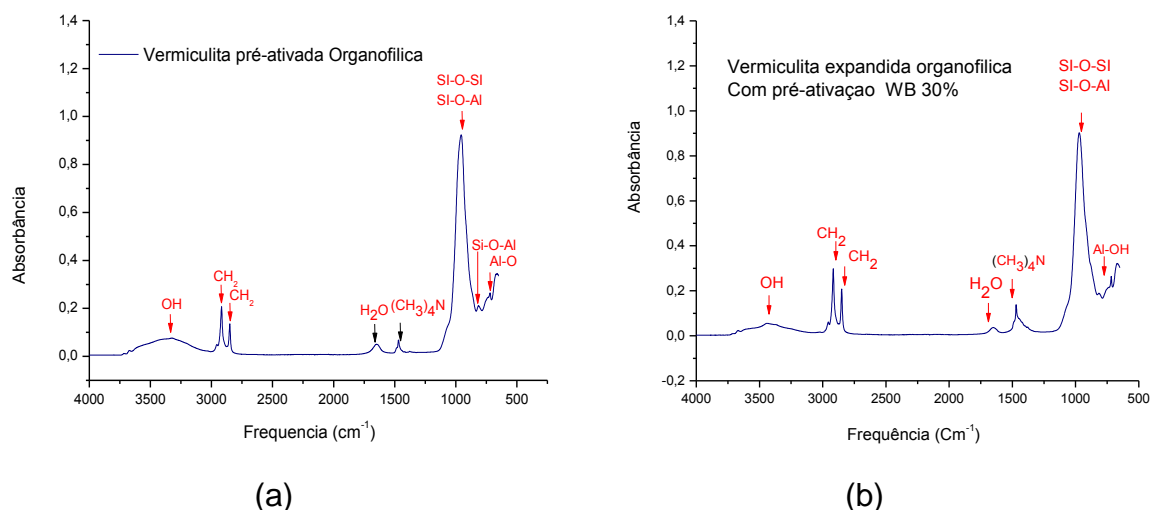


Figura 1. Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural e vermiculita natural pré-ativada organofílica (a) e vermiculita expandida organofílica (b)

Pode-se observar bandas de absorção na região de 3343 cm^{-1} e 3431 cm^{-1} , estas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila, em torno de $2922\text{-}2859 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH_2 . Sendo esses resultados condizentes aos reportados na literatura ^(5, 6). Bandas em torno de $1644\text{-}1649 \text{ cm}^{-1}$, referentes à água adsorvida, na região de 1461 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} observa-se bandas que são referentes às vibrações de flexão dos grupos CH_3 , nas regiões de $955\text{-}961 \text{ cm}^{-1}$ características das ligações Si-O-Si e em torno de $711\text{-}809 \text{ cm}^{-1}$ são correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al.

O espectro na região do infravermelho da vermiculita expandida, pré-ativada e organofílica, apresentar bandas de absorção largas e intensas em 3354 cm^{-1} e 3434

cm^{-1} respectivamente atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H. Absorções entre 2846 e 2916 cm^{-1} , referentes às vibrações de deformação axial assimétrica do grupo CH_2 ; a 1649 cm^{-1} , características de água adsorvida; banda na faixa de 1451 cm^{-1} referentes à deformação angular assimétrica e simétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, estes grupos fazem parte da estrutura química do sal o que indica a presença do sal na argila, e nas faixas de 939 cm^{-1} e 822 cm^{-1} , característicos das ligações Si-O-Si.

As amostras de vermiculitas organofílizadas apresentaram bandas que evidenciaram a intercalação dos cátions do tensoativo nos espaços interlamelares das argilominerais, já que algumas das bandas identificadas na Figura 1 são características de grupos funcionais que fazem parte da estrutura química do tensoativo. O aparecimento dessas bandas pode ser também interpretado pelo aumento da propriedade hidrofóbica, resultado da formação da organovermiculita ⁽⁷⁾.

A Figura 2 apresenta as curvas de ATD e ATG da amostra de vermiculita pré-ativada organofílica.

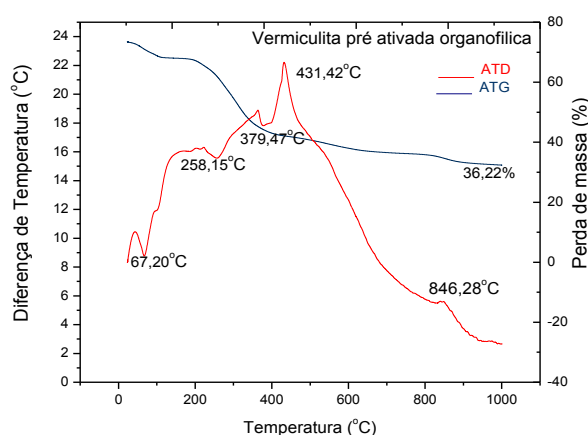


Figura 2. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial da vermiculita natural pré-ativada organofílica.

Analisando a Figura 2, observa-se que os primeiros picos da vermiculita pré-ativada e organofílica em $67,20^\circ\text{C}$ e $258,15^\circ\text{C}$ estão relacionados com a perda de água dos cátions interlamelares e picos exotérmicos que ocorrem em $379,47^\circ\text{C}$ e $431,42^\circ\text{C}$ e são atribuídos a decomposição do tensoativo praepagen WB. O pico exotérmico em $857,59^\circ\text{C}$ pode ser atribuído a formação de uma nova fase mineral, a enstatita. A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 36,22%.

Os difratogramas de raios X da vermiculita natural, pré-ativada, expandida e das vermiculitas modificados organicamente estão apresentados na Figura 3. Analisando os

difratogramas da Figura 3(a) verifica-se que, as vermiculitas natural e pré-ativada apresentam picos com distância interplanar de 14,46 Å (característico do argilomineral), valor também encontrado por outros autores ^(8,9,10) e 14,42 Å para a vermiculita pré-ativada. Esse valor praticamente igual, ao valor encontrado da vermiculita natural indicou que a adição do sal de pré-ativação não interferiu nessa distância interlamelar.

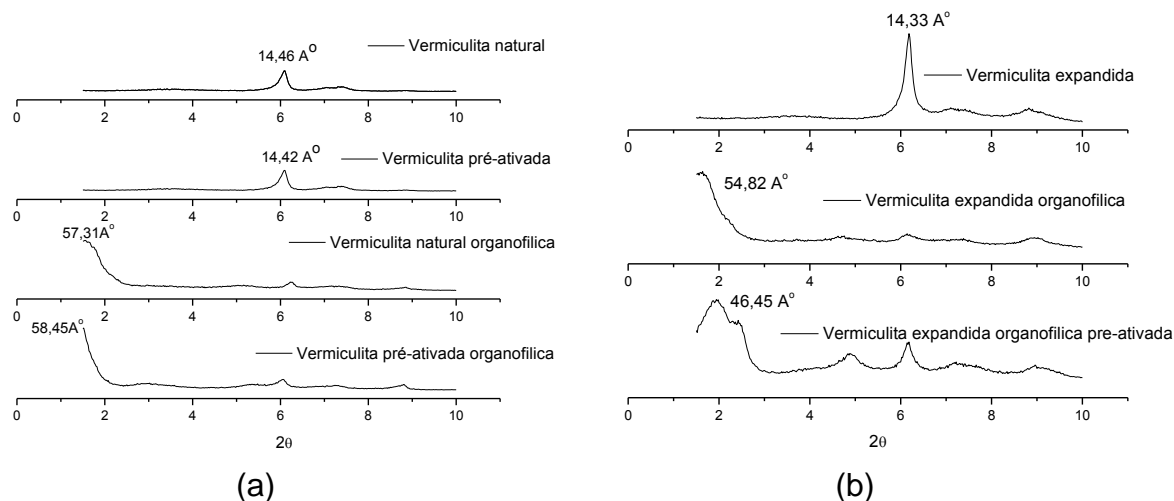


Figura 3 Difratogramas de raios-x da vermiculita natural, pré-ativada e organofílica (a) e da vermiculita expandida pré-ativada e organofílica (b).

Para a vermiculita tratada com o tensoativo catiônico, verificou-se que ocorreu o deslocamento do pico para menores ângulos, confirmado pelo aumento da distância interplanar basal 57,31 Å e 58,45 Å da vermiculita pré-ativada organofílica. .

Analisando os difratogramas da Figura 3(b) verificou-se que, a vermiculita expandida apresentou um pico com distância interplanar de 14,33 Å (característico do argilomineral na sua forma natural). O valor da distância interplanar basal de 14,0 Å da vermiculita expandida vai de encontro ao valor da distância que se esperaria normalmente para uma argila submetida ao processo de aquecimento á temperaturas elevadas. Segundo alguns autores, após o aquecimento o mineral vermiculita sofre um colapso na distância interplanar basal devido a saída de moléculas de água adsorvidas anteriormente, porém em algumas vermiculitas não ocorre esse colapso completamente. Isto se deve a presença de alguns complexos no espaço interlamelar que não são retirados completamente e após o aquecimento não ocorre á diminuição da distância interplanar.

Verificou-se que ocorreu o deslocamento do pico para menores ângulos, confirmado pelo aumento da distância interplanar batensoativopara 54,82 Å, a vermiculita expandida, pré-ativada e organofílica apresentou uma distância interplanar de 46,45 Å. Esse valor

foi inferior ao apresentado pelo argilomineral sem pré-ativação, indicando que se faz desnecessário a pré-ativação.

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 Na_2CO_3 . 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”.

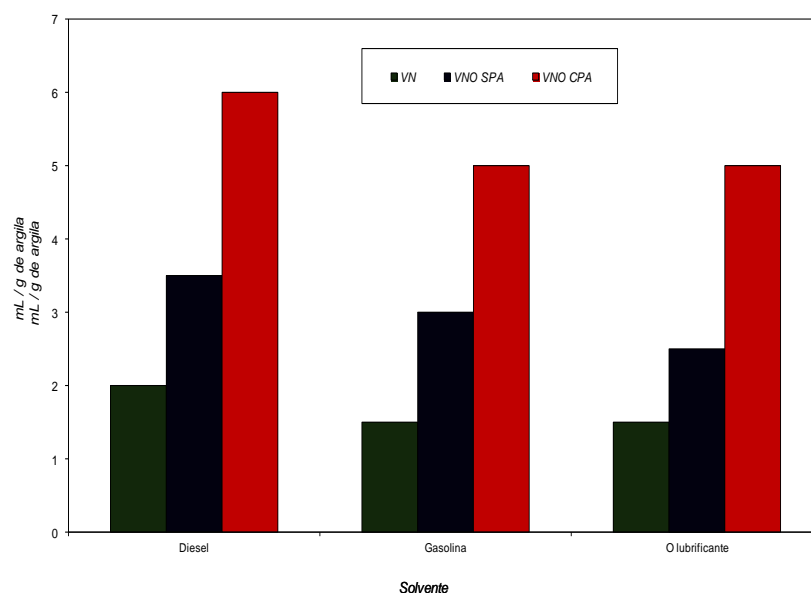


Figura 4. Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica com e sem pré-ativação.

Analisando os dados apresentados na Figura 4, verifica-se que o argilomineral vermiculita na sua forma natural não apresentou boa afinidade com o óleo diesel, a gasolina e o óleo lubrificante, o que pode ser comprovado pelos baixos valores (iguais ou inferiores a 2mL/g) apresentados nos ensaios de inchamento de Foster.

A organovermiculita obtida com pré-ativação apresentou afinidade com os reagentes orgânicos testados, sendo essa afinidade considerada baixa. Esse resultado corrobora com resultados alcançados por outros pesquisadores ⁽¹¹⁾, o argilomineral bentonita foi organofilizado com o sal Praepagen 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.

A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita expandida, vermiculitas expandidas com e sem pré-ativação e organofílica.

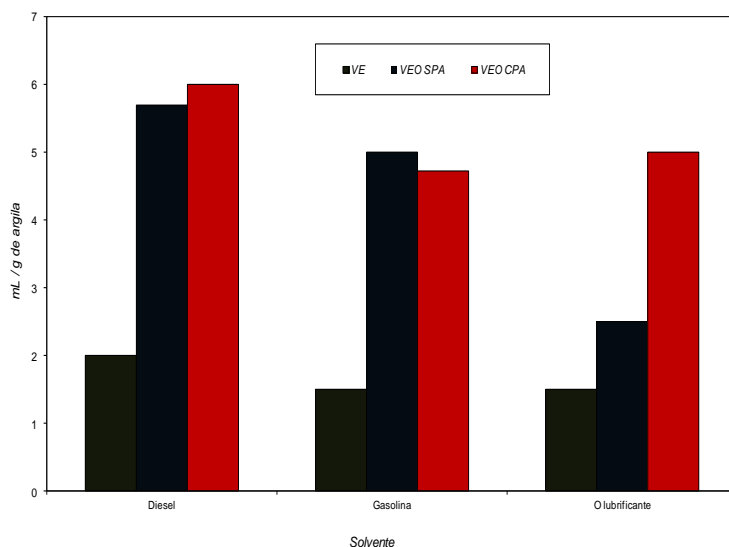


Figura 5. Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita expandida e da vermiculita expandida organofílica com e sem pré-ativação.

Pode-se observar que a organovermiculita expandida preparada com o tensoativo praepagen apresentou afinidade com o óleo diesel e com a gasolina, no entanto, não apresentou interação com o óleo lubrificante. Os testes de afinidade com a vermiculita expandida mostraram que o processo de expansão não contribuiu para um melhor desempenho de afinidade por parte do silicato modificado, pois os valores encontrados para os inchamentos foram inferiores aos valores observados nos testes realizados com a organofílica obtida a partir da vermiculita não expandida.

Os resultados dos testes de sorção das amostras da vermiculita natural organofílica e da vermiculita pré-ativada e organofílica, estão apresentados na Figura 6.

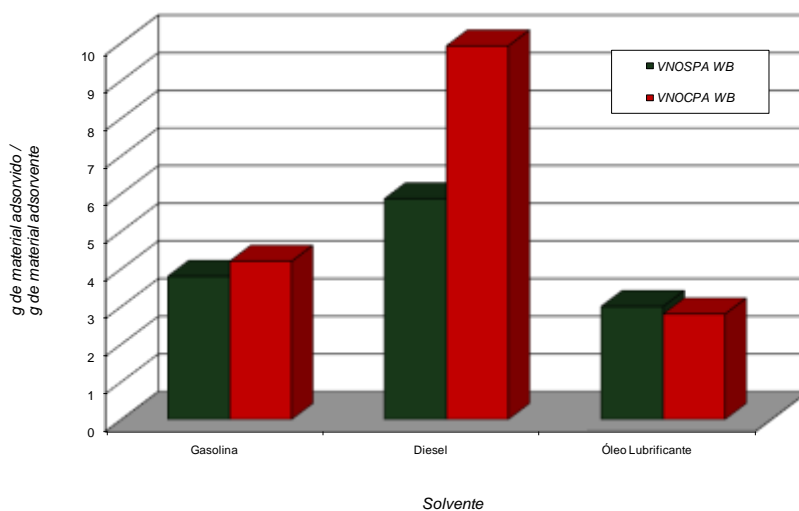


Figura 6. Resultados do teste de sorção para a vermiculita natural organofílica sem e com pré ativação, utilizando-se o tensoativo praepagen WB

Os resultados apresentados para o teste de sorção das amostras evidenciaram que: a vermiculita natural organofilizada absorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel); a vermiculita pré-ativada e organofilizada sorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel).

Observa-se que todas as amostras, apresentaram melhores valores de sorção para o óleo diesel, o que está relacionado com a interação do meio orgânico como a natureza do silicato e dos seus cátions de troca.

Este teste apresentou conformidade com o teste de inchamento de Foster, no qual os melhores resultados foram alcançados quando da interação entre o óleo diesel e a vermiculita pré-ativada e organofilizada.

Os resultados dos testes de sorção das amostras da vermiculita expandida organofílica sem-pré ativação e com pré-ativação, estão apresentados na Figura 7. Os resultados apresentados para o teste de sorção das amostras evidenciaram que a vermiculita expandida sem pré-ativação e organofilizada sorveu óleo lubrificante menos que diesel e gasolina menos que o óleo diesel, (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel). A vermiculita expandida, pré-ativação e organofilizada sorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel). O óleo diesel portanto foi o meio orgânico com maior afinidade e que mais adsorvido em termos quantitativos em todos os testes de sorção realizados.

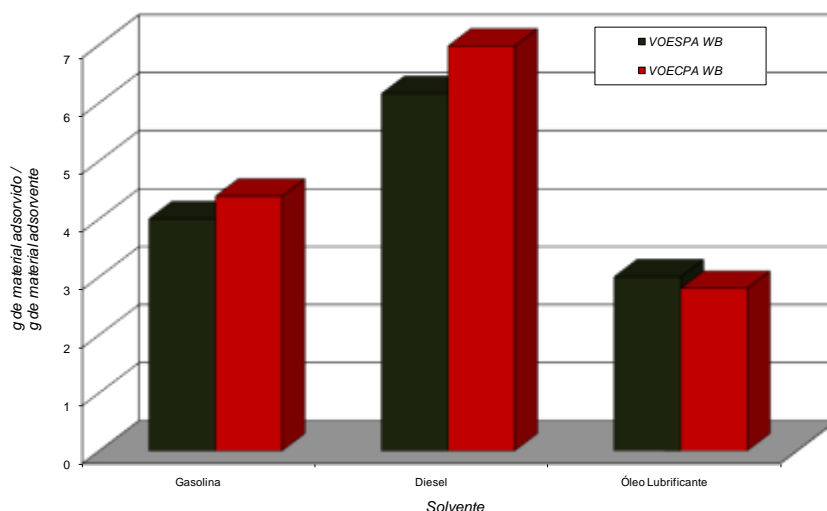


Figura 7. Resultados do teste de sorção para a vermiculita expandida organofílica sem e com pré-ativação, utilizando-se o tensoativo praepagen WB

CONCLUSÕES

Nas análises de Infravermelho da vermiculita organofílica observou-se a presença dos grupos característicos dos tensoativos intercalados. A análise de ATD mostrou picos endotérmicos e exotérmicos característicos de processos de desidratação, desidroxilação e perda de cristalinidade com a formação de uma nova fase mineral, a enstatita. As análises de difração de raios X mostraram a distância interplanar basal característica da vermiculita natural e o deslocamento dos picos para menores ângulos após o processo de organofilização, o tratamento de piroexpansão não influenciou sobre o processo de organofilização. As organovermiculitas apresentaram maior afinidade com o óleo diesel.

AGRADECIMENTO

Ao CNPq pelo financiamento do projeto (processo 579613/2008) e a UFCG/CNPq pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) SILVEIRA, D.M.; MARTINS, J.; MELO, T.M.S.; GIL, L.F. Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 59(3): 329-333, 2006.
- (2) VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argila organofílica destinada à utilização de adsorvente de derivados de petróleo. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 158, 2008.
- (3) DOMÈNECH, X., PERAL, J., Química Ambiental de sistemas terrestres, Reverté, 2006.
- (4) MACHADO, L. C. R., Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas. 150p. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) Departamento de Geologia – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2000.
- (5) ARAÚJO, S. S., PAIVA, G. P., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L. Nanocompósitos PP/Bentonita Empregando uma Bentonita de Wyoming Tratada com Três Diferentes Tipos de Sais Quaternário de amônio. Revista Matéria, v. 9-4, p. 426-436, 2004
- (6) ALMEIDA, S. R. K., Híbridos inorgânico - orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – Adsorção e Calorimetria. Dissertação de Mestrado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2008.
- (7) XU, J. et al., Preparation of poly (propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. European Polymer Journal. 41, 881–888, 2005.

- (8) ASSUNÇÃO, L. M. C., “Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordesteiras”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. p11, 1985.
- (9) SILVEIRA, D.M.; MARTINS, J.;MELO. T.M.S.; GIL.L.F. Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo.REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 59(3): 329-333, 2006
- (10) VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, Brasil, p.562-569, 2002.
- (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 v 54, 77-85, 2008.

COMPARATIVE STUDY OF ORGANOVERMICULITES USING NATURAL AND EXPANDED VERMICULITE

Organovermiculites were obtained using vermiculite clay in its natural state and expanded in order to use these new materials in the adsorption of organic contaminants from water. Analysis by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) were performed to obtain confirmation of these organovermiculitas. Foster swelling and sorption tests were used to test the compatibility between the treated clay and organic solvents. The organophilization process has provided an increase in basal distance of vermiculite and it was observed an expressive increase in distance between the clay layers. The organovermiculite showed adsorption capacity by organic solvents tested, the best results were observed for diesel oil.

Keywords: Organoclay, vermiculite, adsorption.