

PREPARAÇÃO DA ORGANOVERMICULITA UTILIZANDO VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DO SAL QUATERNÁRIO CLORETO DE DIESTEARIL DIMETIL AMÔNIO.

SILVA, A. L.¹; NEVES, G. A.¹; FERREIRA, H. C.¹; SOUSA, F. K.¹. A
MENEZES, R. R.² SANTANA, L. N.L.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

Argilominerais modificados organicamente estão sendo bastante utilizados como adsorventes para compostos orgânicos não iônicos hidrofóbicos. As interações entre argilominerais e as espécies orgânicas ocorrem através de reações de troca iônica, os cátions inorgânicos trocáveis são substituídos por sais de bases orgânicas em solução aquosa. Este trabalho tem como objetivo obter organovermiculita a partir do argilomineral vermiculita utilizando o sal quaternário cloreto de diestearil dimetil amônio (Praepagem WB), nas concentrações de 30%, 35% e 40%. A vermiculita natural e a organovermiculita foram caracterizadas através de difração de raios-X, análise química e térmica. Os resultados evidenciaram a intercalação do sal praepagem WB nos espaços interlamelares do argilomineral, sendo os melhores resultados obtidos na concentração de 40% desse sal.

Palavras chave vermiculita:, Organovermiculita, sais quaternário de amônio, Caracterização,

INTRODUÇÃO

Recentemente tem havido um interesse crescente na utilização de argilas naturais na remoção de contaminantes orgânicos em solução aquosa. As moléculas

orgânicas são hidrofóbicas e, portanto, sem afinidade para as superfícies hidrofílicas dos minerais argilosos. Mas, o caráter hidrofílico dos minerais argilosos pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico quando os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos. Tudo isto sugere que nos sistemas naturais, os compostos intercalados possam atuar como meios adsorventes para alguns compostos orgânicos poluentes⁽¹⁾ Assim, considerando-se que águas contaminadas com material orgânico resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns e visando a remediação desse problema, tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como adsorventes^(2, 3, 4).

Estudos mostraram que a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa, os sais quaternários de amônio, que são produzidos a partir de aminas de cadeia longa. Conforme esses estudos, os radicais alquilamônios de partículas longas, funcionam como dispersantes e estabilizadores da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica⁽⁵⁾.

O argilomineral vermiculita (silicato argiloso hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro) vem sendo estudado como adsorvente por muitos pesquisadores em suas diversas formas, para diferentes objetivos, explorando sua facilidade em ser ativado e modificado⁽⁶⁾. De todas as argilas naturais existentes a vermiculita é a que possui as melhores propriedades de superfície, porosidade e a mais alta capacidade de troca catiônica⁽⁷⁾.

As organovermiculitas são obtidas a partir da intercalação do argilomineral vermiculita e os sais quaternários de amônio, ao adicionar esses sais às dispersões aquosas da vermiculita, estes cátions orgânicos substituem os cátions trocáveis desse argilomineral. Desta forma, os cátions de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica, e surjam modificações estruturais na direção do espaço basal⁽⁸⁾.

Este trabalho tem como objetivo estudar o argilomineral vermiculita organofilizado em diversas concentrações do sal quaternário cloreto de diestearil dimetil amônio (Praepagem WB), para sua aplicação como adsorvente de contaminantes orgânicos em solução aquosa.

METODOLOGIA

O argilomineral vermiculita, utilizado nesse trabalho é proveniente da Mina Nova, localizada no município de Boa Vista- PB, foi fornecida pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A. Para o processo de ativação foi utilizado o carbonato de sódio (Na_2CO_3) anidro PA da marca VETEC e para o processo de organofilização o sal quaternário de amônio Praepagem *WB*® (cloreto de diestearil dimetil amônio) da marca CLARIANT.

Processo de Ativação

A vermiculita foi inicialmente submetida ao processo de: moagem, em moinho de bolas tipo periquito, logo após foi efetuada a lavagem para retirada dos finos pelo processo de sedimentação, a ativação foi feita com a adição do carbonato de sódio, na proporção de 75, meq/100g no argilomineral seco, a cura ocorreu durante um período de 5 dias em recipiente plástico fechado

Processo de Organofilização

Com as amostras de vermiculita natural e sódica preparou-se uma dispersão contendo 500 ml de água para 24,3 g do argilomineral. Em seguida o sistema foi agitado mecanicamente por 20 minutos. Após agitação, adicionou-se o sal quaternário de amônio com concentrações de: 30%, 35% e 40%. Posteriormente as dispersões foram agitadas por 20 minutos a uma velocidade de 1500 rpm. O material foi filtrado em funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo, lavado com água destilada e levado á estufa (60°C). Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($D=0,074\text{mm}$) para serem posteriormente caracterizados.

Caracterização

Análise química por fluorescência de raios X(EDX)

As amostras de vermiculita foram submetidas á análise química por fluorescência de raios X, em equipamento EDX 720 da Shimadzu. Foram feitas

determinações de: perda ao fogo (por calcinação), dos seguintes óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , FeO , MgO , Na_2O e K_2O .

Difração de raios X (DRX)

A vermiculita natural, vermiculita sódica e a organovermiculita foram passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm) e prensadas manualmente em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $\text{K}\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (ATD) foram feitas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ com atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da composição química das amostras de vermiculita natural, sódica, vermiculita natural organofilizada e vermiculita sódica organofilizada estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química das amostras de vermiculita natural, sódica, vermiculita natural organofilizada e vermiculita sódica organofilizada

Amostra / Óxidos	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Outros Óxidos (%)	PF (%)
Verm. Natural	41,64	14,63	7,73	1,13	24,25	-	4,60	1,97	3,98
Verm. Sódica	38,30	13,61	7,43	1,32	23,24	2,04	4,15	2,24	8,00
Verm. Sódica Organofilizada	39,74	13,86	7,72	1,10	22,03	-	4,21	2,05	9,30
Verm. Natural organofilizada	39,99	14,04	7,68	1,02	24,35	-	4,38	2,12	8,46

PF – Perda ao Fogo determinada por calcinação

Analisando os resultados da Tabela 1, verifica-se que a vermiculita é composta em grande parte por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e magnésio (MgO). Esses teores encontram-se dentro do intervalo de composição química estabelecidos para vermiculitas comerciais, de acordo com as normas citadas por⁽⁹⁾. As vermiculitas, em geral, apresentam uma grande variação na composição química, mesmo dentro de uma jazida ou ocorrência. Essa variação deve-se, entre outros fatores, as diferenças na sua mineralização, alteração da mica biotita, e o seu grau de intemperização.^(10, 11). As perdas ao fogo, feitas a uma temperatura de 1000°C , foram de 3,98% para a vermiculita beneficiada, 8,0% para a vermiculita sódica, 9,3% para a organovermiculita sódica e 8,46% para a organovermiculita natural. Essa perdas deve-se principalmente à água intercalada de coordenação dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e substâncias como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação.

As pequenas porcentagens dos constituintes CaO e K_2O , indicam que os cátions trocáveis são: Ca^{2+} e o K^+ . A vermiculita sódica apresenta uma composição ligeiramente diferente da vermiculita natural, uma vez que a presença do sódio foi confirmada. As análises químicas da vermiculita organofílica sódica e a vermiculita organofílica natural mostraram resultados similares com relação a presença dos óxidos, nas duas amostras foi constatada a ausência do sódio, isto é um indicativo que em ambas houve a troca catiônica com o sal quaternário de amônio.

Baseada nos resultados obtidos na análise química, foi determinada a seguinte fórmula estrutural da vermiculita estudada: $\text{Al}_{2,65}\text{Si}_{6,40}\text{Mg}_{5,55}\text{O}_{20}\text{OH}_4\text{Ca}_{0,186}\text{K}_{0,902}\text{Fe}_{0,89}$.

A Figura 1 apresenta o difratograma da vermiculita natural. Analisando o difratograma da Figura 1, verifica-se que a amostra apresenta as seguintes fases mineralógicas: vermiculita, com distância interplanar basal de: 14,32 Å; 4,80 Å; 3,6 Å; 2,88 Å e 2,04 Å e biotita ou à interstratificação de vermiculita+biotita com as distâncias de: 11,97 Å e 1,58 Å. Esses valores são similares aos obtidos com as vermiculitas de Santa Luzia – PB, determinadas por^(10,12,13).

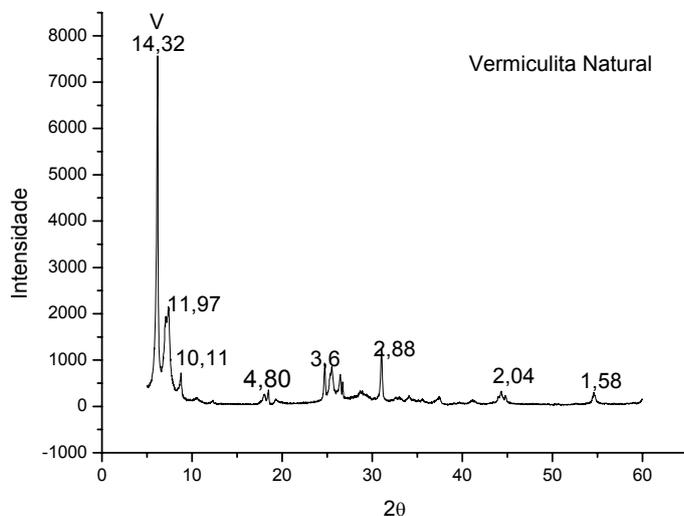


Figura 1. Difratograma de raios-x da vermiculita Natural.

Os resultados da análise termodiferencial e termogravimétrica estão apresentados na Figura 2. Nesta figura são verificados dois picos endotérmicos às temperaturas de 169,70°C e 287,27°C, sendo, o primeiro mais pronunciado que o segundo. O primeiro pico, de 169,70°C, indica a saída da água adsorvida por higroscopia que se encontraria no espaço interlamelar. O segundo pico, de 287,27°C, revelaria a transição da monocamada de água para uma fase anidra.

A vermiculita apresentou um pico endotérmico a 837,77°C devido a desidroxilação e um exotérmico a 854,94°C. Acima desta temperatura, a decomposição térmica limita-se a recristalização de uma nova fase mineralógica, com a destruição da anterior e perda de toda a água de desidroxilação. Conforme^(10,14) esta nova fase mineral formada seria a enstatita.

A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 25%, correspondente à umidade, a água de hidratação, aos processos de desidroxilação e oxidação e a formação da enstatita⁽¹⁴⁾, também assinalou essas etapas no processo de decomposição térmica de amostras de vermiculita.

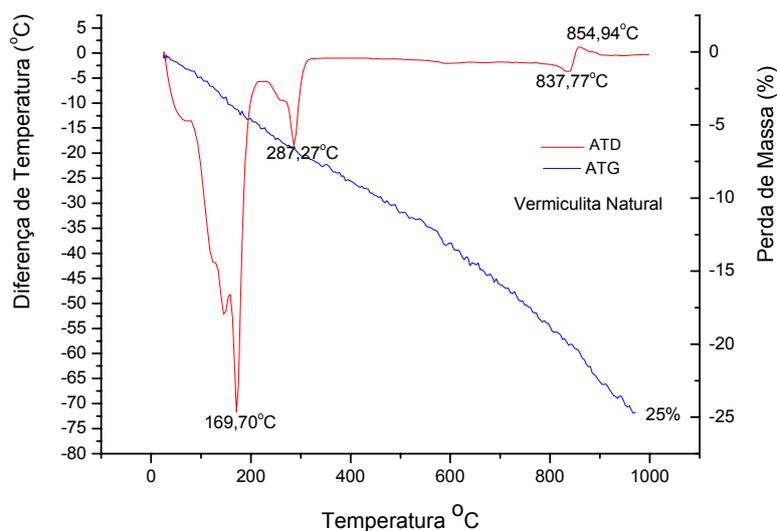


Figura 2. Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais do argilomineral Vermiculita Natural.

A Figura 3 apresenta os difratogramas da vermiculita organofilizada utilizando-se como agente intercalante o sal quaternário de amônio Praepagem concentração 30%, sem pré-ativação com o sal Na_2CO_3 , e organofilizada com pré-ativação com esse sal. Verifica-se que nas vermiculitas natural e sódica houve o processo de organofilização devido á intercalação do sal quaternário de amônio nas camadas interplanares basais desse argilomineral, sendo que o valor desta distância passou de 14,32 Å á 49,86 Å e 56,94 Å. Respectivamente. O aumento nas d (001) das amostras evidencia a efetiva intercalação desses cátions. Observa-se que a pré-ativação do argilomineral vermiculita com o carbonato de sódio não se fez necessária, pois o valor do espaçamento basal da organovermiculita natural sem ativação é ainda maior que o valor desse espaçamento na organovermiculita sódica.

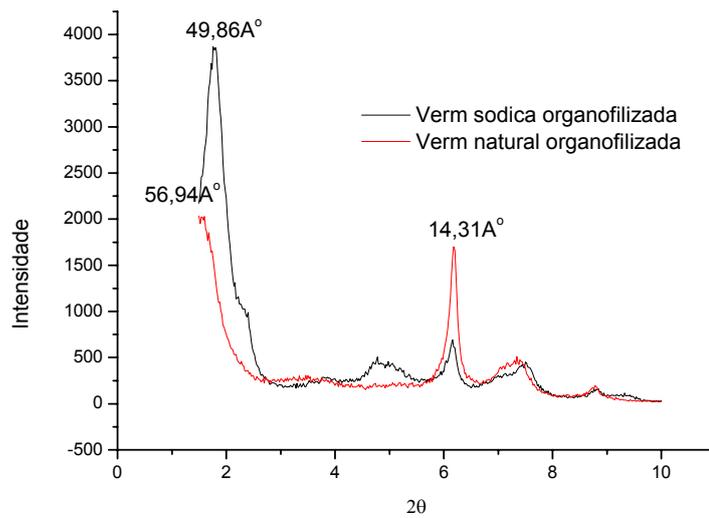


Figura 3. Difratomogramas de raios X da vermiculita sódica organofilizada e vermiculita natural organofilizada.

A Figura 4. apresenta os difratogramas da vermiculita organofilizada sem pré-ativação, com o carbonato de sódio com diferentes concentrações do sal quaternário de amônio Praepagem

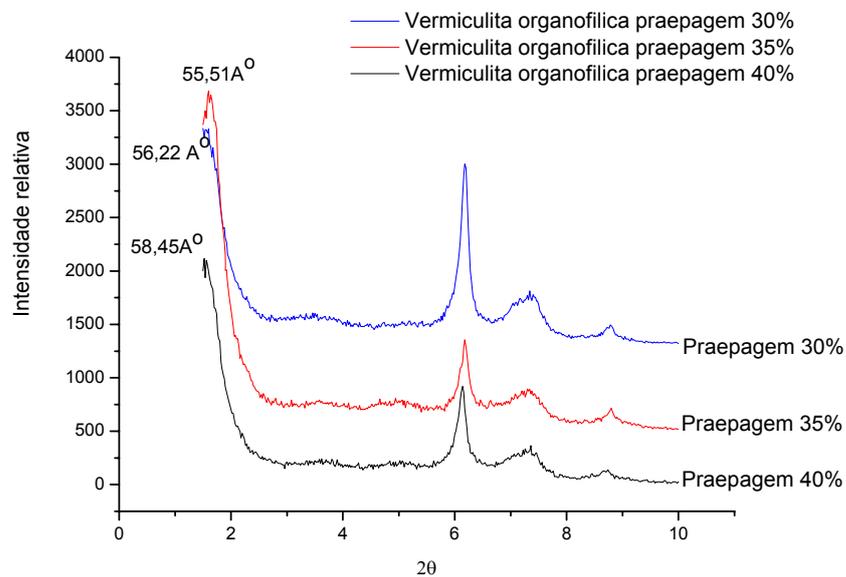


Figura 4. difratogramas da vermiculita sem pré-ativação organofilizada, com concentrações de 30%, 35% e 40% do sal quaternário de amônio Praepagem.

Analisando os difratogramas da Figura 4, verifica-se que os valores das distâncias interplanares praticamente não sofreram variação para as concentrações

do praepagem de 30 e 35%, sendo seus valores de $d(001) = 56,22 \text{ \AA}$ e $d(001) = 55,51 \text{ \AA}$ respectivamente, porém houve um aumento dessa distância de $d(001) = 58,45 \text{ \AA}$ na concentração de 40% desse sal.

CONCLUSÕES

Com o objetivo de obtermos a organovermiculita, utilizando como sal intercalante o sal quaternário de amônio Praepagem em diversas concentrações desse sal, podemos concluir que: a) a amostra estudada apresenta o argilomineral vermiculita; b) As análises de ATD e ATG, mostraram picos endotérmicos característicos, e a formação de uma nova fase mineral, a enstatita c) a organovermiculita natural e pré-ativada com o carbonato de sódio foi obtida a partir do argilomineral intercalado com o sal quaternário de amônio praepagem; A melhor concentração do sal quaternário de amônio Praepagem (cloreto de diestearil dimetil amônio) é de 40%, onde foi observado o maior valor da distância interplanar basal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, processo nº 579613/2008-9, pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

- (1) DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Vermiculita**. Sumário Mineral Brasileiro, 2001.
- (2) LABA, D. **Rheological properties of cosmetics and toiletries**, Editora Marcel Dekker, New York, 1993.
- (3) VALENZUELA DÍAZ, F. R., **Preparação 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, 1994.
- (4) VIEIRA JOSÉ, C. L. International Latin-American Conference on Powder Technology, 3, 2001.
- (5) ZHU, L; LI, Y; ZHANG, H. **Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water**. Environmental Science e Technology 31, 5, 1997.
- (6) MARTINS, J., FERNANDES, R., **Hydrophobic expanded vermiculite as a cleaning agent for contaminated waters**, vol. 26, nº 9-11, Great Britain, Water Science Technology, pág. 2297-2299, 1992.

(7) DE LA CALLE, C & SUQUET, H.; **Vermiculites. In Reviews in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)**, vol 19, cap 12, S. W. Bailey (ed). Mineralogical Society of America, Washington, 725 p, 1988.

(8) AVELINO, M. C.; **Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbidas em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2009.

(9) THE VERMICULITE ASSOCIATION. **Vermiculite**, 2002. Disponível em: <<http://www.vermiculite.org>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2010.

(10) ASSUNÇÃO, L. M. C. **Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas nordestinas**. 1985. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1985.

(11) HINDMAN, J .R. **Vermiculite - Industrial mineral and rocks**. Society for Mining, Metallurgy and Exploitation Inc. Publisher. 6th ed., Donald A. Carr Ed., Littleton, Colorado, EUA, p.1103 – 1111, 1994

(12) MARTINS, J.; MACHADO, L. C. R.; MARCOS, C.; ZACARIAS, C. M. Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras. Anais do **VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v.3, Rio de Janeiro, Brasil, p.8-12, 2001.

(13) 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.

(14) 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.

PREPARATION OF ORGANOVERMICULITA USING SEVERAL
CONCENTRATIONS OF QUATERNARY SALT DIESTEARIL CHLORIDE
DIMETHYL AMMONIUM.

ABSTRATC

Modified organically clay minerals are being widely used as adsorbents for nonionic hydrophobic organic compounds. The interactions between clay minerals and organic species occur through ion exchange reaction, inorganic exchangeable

cations are replaced by quaternary ammonium salt in aqueous solution. This work studied the preparation of organovermiculite from the clay mineral vermiculite using quaternary salt diestearil dimethyl ammonium chloride (Praepagem WB) at a concentration of 30%, 35% and 40%. The natural vermiculite and organovermiculite were characterized by X-ray diffraction, chemical and thermal analysis. The results showed the intercalation of the salt praepagem WB in the interlamellar spaces of clay minerals, and the best results were obtained with a concentration of 40% of this salt.

Keywords: Vermiculite, Organovermiculite, Quaternary ammonium salts, Characterization