

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILA VERMICULITA PROVENIENTE DO ESTADO DA PARAÍBA PARA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOFIXA

W. A. Freitas (1); T. S. Alves (1); R. Barbosa (1)

(1) Universidade Federal do Piauí - UFPI - Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Centro de Tecnologia - CT - Ininga - Teresina - PI CEP: 64049-550

[e-mail: rrenatabarbossa@yahoo.com](mailto:rrenatabarbossa@yahoo.com)

RESUMO

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de magnésio, ferro e alumínio, de formato lamelar, formada por células de empilhamento 2:1 e apresentam elevada capacidade de troca de cátions. No presente trabalho foi realizado o tratamento de uma argila Vermiculita expandida do Estado da Paraíba com agente surfactante, com o objetivo de torná-la organofílica e possibilitar seu uso em nanocompósitos de matriz termofixa. A argila natural e organofilizada foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e inchamento de Foster. Os resultados indicaram que houve modificação na composição química da argila, refletindo na presença de grupos característicos do sal na argila e um aumento de até 124% na distância interplanar basal. A modificação química da argila mostrou-se eficiente, indicando a possibilidade da aplicação da argila em nanocompósitos poliméricos.

Palavras-chave: Vermiculita, Organofilização, Argila

INTRODUÇÃO

A vermiculita é um filossilicato que pode resultar da alteração de uma mica pela troca iônica nas esmectitas trioctaédrica a cuja estrutura assemelha-se. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente $Mg, Ca_{0.7}Mg, Fe, Al_{6.0}[Al, Si_8O_{20}]OH_4.8H_2O$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis⁽¹⁻²⁾. Estruturalmente a vermiculita é composta por uma

camada octaédrica de alumínio entre duas camadas de silicato podendo ter substituição por ferro na folha octaédrica. Estas substituições provocam o desequilíbrio de cargas provocando camadas com alta densidade de carga e grande capacidade de troca iônica. Deste modo a elevada carga estrutural resulta em uma alta energia de adsorção de cátions hidratados entre as lamelas, mantendo juntas as suas unidades ⁽³⁾.

A vermiculita possui como característica marcante sua capacidade de expansão, quando submetida a temperaturas elevadas, toda água de hidratação intralamelar sofre uma rápida expansão no plano perpendicular ao eixo basal, desta forma a vermiculita aumenta seu volume em mais de 30 vezes do volume inicial. Deste modo, a vermiculita passa da forma lamelar para uma estrutura em flocos que aparentam vermes, daí o nome vermiculita, recebendo a denominação de vermiculita expandida ⁽⁴⁾.

A vermiculita possui características peculiares, tais como: sua excelente troca iônica; expansão a altas temperaturas, ao qual a deixa com um volume aproximado de 30 vezes maior do que seu estado bruto, excelente isolante acústico, apresenta características anti-chama, dentre outras. Com o avanço da ciência e melhoria dos métodos empregados a Vermiculita vem ganhando destaque no estudo de compósitos, principalmente na área da construção civil.

A comercialização da vermiculita é feita na forma expandida, que apresenta propriedades de baixa massa específica aparente e baixa condutividade térmica, o que a torna bastante atrativa para a utilização na fabricação de diversos produtos, em função da sua granulometria ⁽⁵⁾. A vermiculita expandida é utilizada em produtos para a construção civil, como agregados de concretos leves, revestimentos para paredes, placas de isolamentos térmicos e acústicos, enchimentos, entre outros.

Neste trabalho a argila vermiculita natural e organofilizada foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e inchamento de Foster.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila Vermiculita Natural Expandida objeto foco deste trabalho foi fornecida pela Mineração Pedra Lavrada, proveniente da região de Santa Luzia, PB. Toda argila utilizada no trabalho foi moída com o auxílio de um almofariz e o peneirada em malha ABNT nº 200 ($<74 \mu\text{m}$). O estudo foi realizado com a Vermiculita expandida Natural e esta modificada pelo processo de organofilização. O sal de amônio utilizado foi o Cloreto de alquiltrimetilamônio, de nome comercial ARQUAD T50-E, de massa molar 340,5g/mol, líquido a temperatura ambiente e fabricado pela AkzoNobel Surface Chemistry.

Processo de Organofilização

Foram preparadas dispersões contendo 400 ml de água destilada e 16g de argila. A argila foi adicionada gradualmente com agitação mecânica ininterrupta e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionado uma solução de água destilada e do sal quaternário de amônio. A agitação é mantida por mais 20 minutos. Após este período, o sistema permaneceu em repouso por 24h na temperatura ambiente e em seguida foi filtrado com 1 litro de água destilada e seco a 60°C durante 48h em estufa. Por fim, foi realizada a desagregação dos aglomerados com auxílio de um almofariz e o peneiramento em peneira ABNT nº 200 ($<74 \mu\text{m}$)⁽⁶⁾.

Difração de Raios X (DRX)

A medição dos parâmetros cristalinos da Vermiculita natural e organofílica foi realizada através da Difração de Raios-X. Foi utilizado o difratômetro da marca Shimadzu operando na faixa angular (2θ) entre 1,5° a 60° utilizando CuK_α como radiação incidente. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais - UAEMa/UFCG.

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das argilas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca Perkin Elmer modelo FT-400 e com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Inchamento de Foster

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila vermiculita natural e organofílica em 50mL do solvente contido em proveta de 100mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). O solvente orgânico testado foi o óleo diesel comercial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A vermiculita, por ser um argilomineral lamelar com empilhamento de camadas, permite duas possibilidades de reações de modificação, as que envolvem o ancoramento na superfície ou as que abrangem a região interlamelar. Por isso, se tornou fundamental que as amostras de argilominerais organofílicos modificados fossem caracterizadas por difração de Raios-X, para identificar se ocorreu o aumento ou diminuição no espaçamento basal. Na Figura 1 são apresentados os difratogramas da Vermiculita natural expandida e organofilizada.

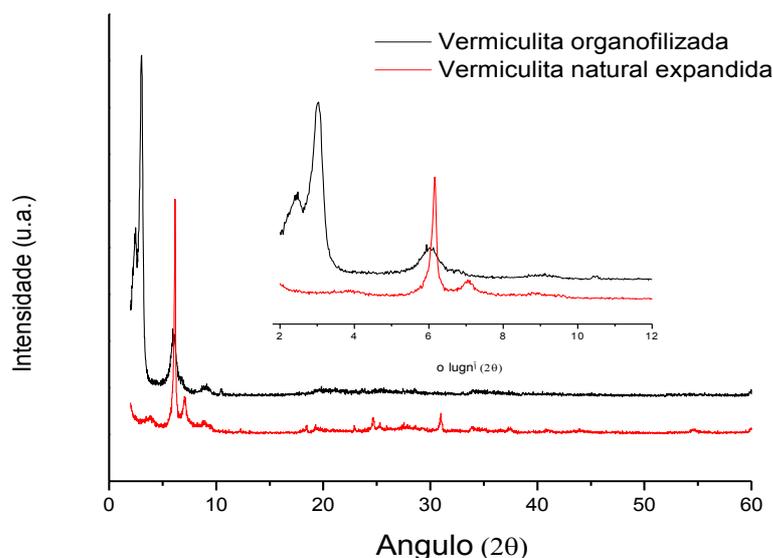


Figura 1: Difratomogramas de Raios X da Vermiculita organofilizada e natural expandida

A análise de difração de raios-X da Vermiculita natural expandida mostrou dois picos a baixos ângulos em 2θ igual a $6,16^\circ$ e $7,06^\circ$, com distâncias basais de 14,81 e 12,92 Å, corroborando com a literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita, possuindo uma seqüência de lamelas regulares e bem organizadas.

Observa-se na argila Vermiculita Organofilizada o surgimento, a baixos ângulos, de três picos distintos em 2θ : $2,47^\circ$, $3,02^\circ$ e $6,02^\circ$, correspondendo a distâncias basais de 36,9 30,2 e 15,1 Å, respectivamente. A distância interplanar basal da argila organofilizada aumentou 124 % na distância interplanar basal para a argila organofilizada. O maior afastamento das galerias da argila indica uma possível intercalação do sal quaternário entre as camadas do silicato, resultados semelhantes foram obtidos na literatura ⁽⁷⁾. A Tabela 1 apresenta a posição do pico de difração da Vermiculita Natural e Organofilizada, e suas respectivas distâncias basais.

Tabela 1: Distância interplanar basal da argila Vermiculita natural e organofilizada

Argila	2 θ (°)	Distância interplanar Basal (Å)
Vermiculita Natural	6,16	14,81
	7,06	12,92
Vermiculita Organofilizada	2,47	36,9
	3,02	30,2
	6,02	15,1

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita pura e organofilizada, mostrados na Figuras 2 apresentam uma banda na região próxima a 660 cm^{-1} associada à deformação da ligação Al-O. Outras absorções foram observadas em 965 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais^(8,9). Uma banda de absorção larga e intensa atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H e da água adsorvida na região interlamelar foi visualizada em 3452 cm^{-1} e, outra banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} referente à deformação angular simétrica da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e águas adsorvidas na superfície por ligações de hidrogênio. A banda em aproximadamente 1654 cm^{-1} é relativa à deformação angular da ligação vibracional (OH) das moléculas de águas de hidratação, presentes nos híbridos da vermiculita. Para a argila organofilizada observa-se o aparecimento de novas bandas, com diferentes intensidades em 2921 e 2854 cm^{-1} , sendo atribuídas aos modos de vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente ⁽¹⁰⁾, indicando a modificação química da argila. Também foram observadas bandas de pequenas intensidades nas regiões próximas a 1498 cm^{-1} sendo correspondentes as bandas de deformações angulares assimétricas dos grupos metila do nitrogênio quaternário [N-(CH₃)₃], sugerindo que os cátions de amônio estão presentes na estrutura modificada do sólido, indicando a presença do surfactante nas argilas, confirmando sua organofilização⁽¹⁰⁾.

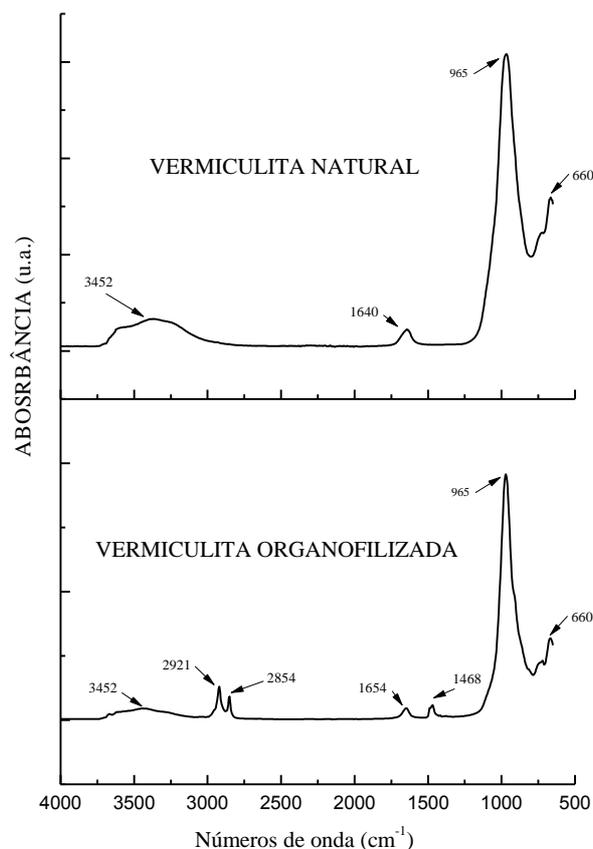


Figura 2- Espectos de FTIR da argila vermiculita natural e da vermiculita modificada

Inchamento de Foster

Esse teste visa a avaliação da hidrofobicidade das argilas organofílicas, ou seja, o quanto elas se dispersam e incham em compostos orgânicos.

O resultado referente ao teste de inchamento de Foster utilizando a vermiculita natural e organofilizada como adsorvente no óleo diesel (solvente orgânico) é apresentado Tabela 2. A argila natural apresentou pequena modificação de volume com agitação, quando imersa no solvente por 24h. No entanto, após o processo de organofilização a argila apresentou hidrofobicidade e uma variação de volume de 162%.

Tabela 2 – Resultados numéricos obtidos para o teste de Inchamento de Foster utilizando a argila natural e organofílica no óleo diesel como solvente orgânico.

	Óleo Diesel
Vermiculita Natural (mL/g)	0,8
Vermiculita Organofílica (mL/g)	2,1

CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho pode-se concluir que:

- (a) a incorporação do sal nas lamelas da argila foi verificada pela Difração de raios-X, mostrando um aumento superior a 120% da distância interplanar basal;
- (b) a caracterização das argilas via Espectroscopia na região do infravermelho confirmou que os cátions de amônio estão presentes na estrutura da argila modificada, confirmando a eficiência do processo de organofilização;
- (c) a argila vermiculita organofílica apresentou uma variação de volume da ordem 162%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica, à Mineração Pedra Lavrada pelo fornecimento da argila, ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina e ao Laboratório de Solos do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Piauí.

REFERÊNCIAS

1. FONSECA, MARIA G. DA, et al. Tg and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. **J. Therm. Anal. Cal.** 2007, Vol. 87, p. 783.
2. SMALLEY, MARTIN V. **Clay swelling and colloid stability**. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2006.

3. WYPYCH, FERNANDO e SATYANARAYANA, KESTUR GUNDAPPA. **Clay Surfaces**. Curitiba : Elsevier, 2004.
4. SANTOS, A. C. V. e MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**. 2007, Vol. 1.
5. UGARTE, J. F. de O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**, Rio de Janeiro, CETEM/MCT Cap. 38, p. 885- 887, 2008
6. BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno** / Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.
7. GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Processo de organofílicação de Vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio, **Cerâmica**, v. 56. p. 44-48, 2010.
8. NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4ª . New York : John Wiley and Sons, 1986.
9. VIEN, L.D., et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic compounds**. 1ª. New York Boston : Academic Press, 1991.
10. MADEJOVA, J. Reviews FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**. Vol. 31, p. 1, 2003.

CHEMICAL MODIFICATION OF CLAY FROM THE STATE OF VERMICULITE PARAÍBA FOR USE IN NANOCOMPOSITES OF THERMOSET MATRICES

ABSTRACT

Vermiculite is a hydrated aluminosilicate of magnesium, iron and aluminum flake shape, formed by stacking cells 2:1 and feature high cation exchange capacity. In the present study was performed the treatment of an expanded vermiculite clay from Paraíba state with surfactant agent, in order to make it organophilic and allow its use in thermoset matrix nanocomposites. The natural clay and organophilized one were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), by Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR) and swelling of Foster's swelling. The results indicated a change in the chemical composition of clay, related to the presence of characteristic groups of the salt in the clay and an

increase of up to 124% in the basal interlayer distance. The chemical modification of the clay was efficient, indicating the possibility to apply the clay in polymeric nanocomposites.

Key-words: Vermiculite, Organophilization, Clay