

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA VERMICULITA PARA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS

F. P. S. Brito, (1); R. S. Nascimento, (1); C. A. dos S. Nascimento, (1); G. S. Evangelista, (2); T. S. Alves*, (2); R. Barbosa, (2)

(1) Colégio Benjamin Baptista; (2) UFPI

*Universidade Federal do Piauí, Campus Min. Petrônio Portela, Av Ininga, S/N - CEP: 64049-550, Teresina, PI, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Produção, e-mail: tsaeng3@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito de dois sais quaternários de amônio na modificação química da argila vermiculita expandida para aplicação em nanocompósitos a base de polímero biodegradável. A argila vermiculita expandida, originária de Santa Luzia na Paraíba, foi modificada quimicamente em laboratório com os sais quaternários ARQUAD 1650E e o ARQUAD T50E, sendo posteriormente caracterizada por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e termogravimetria. Os resultados indicaram a presença dos sais na estrutura a argila por meio do surgimento de bandas característica, intensa expansão da distância interplanar basal, com aumentos superiores a 150% e maior estabilidade térmica. Os resultados indicaram a eficiência no método de organofilização, independente do tipo de sal utilizado, tendo a argila aplicação em nanocompósitos poliméricos.

Palavras-chave: vermiculita, modificação química, nanocompósitos

INTRODUÇÃO

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas ou de estrutura fibrosa, formados por folhas, planos ou camadas octaédricas contínuas de tetraedros de SiO₂. Os argilominerais possuem íons na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que

podem ser trocados por outros íons. A capacidade de troca de cátions de um argilomineral varia entre 3 a 150 meq/100g de argila^(1,2).

As estruturas cristalinas são classificadas em 1:1 e estruturas 2:1. Os silicatos lamelares empregados em nanocompósitos poliméricos possui a estrutura 2:1. A estrutura cristalina constituída por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2) e uma folha octaédrica de alumina (Al_2O_3) (Figura 1). As argilas com estrutura 1:1 são compostas pelos grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos. Os grupos dos talco-pirofilitas, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas, e da atapulgita pertencem às argilas com estrutura 2:1⁽²⁾.

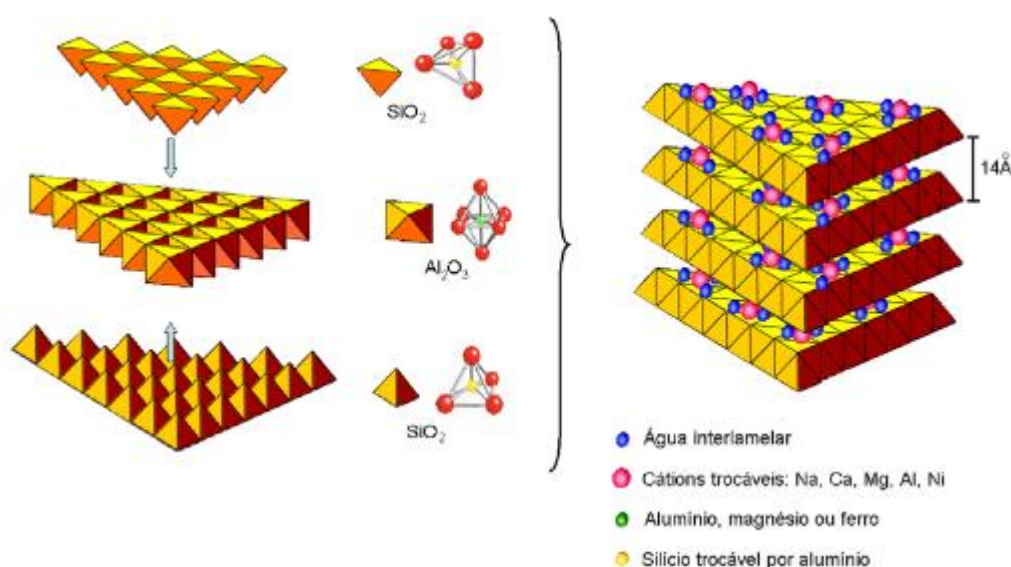


Figura 1 - Estrutura cristalina dos filossilicatos ⁽³⁾.

A vermiculita, argila de interesse neste trabalho, é um silicato lamelar composta por magnésio, alumínio e ferro, uma camada octaédrica de alumínio entre duas camadas de silicato (Figura 2) podendo ter substituição por ferro na folha octaédrica, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis⁽⁴⁾. Apresenta como principal propriedade, a de expandir quando submetido a temperaturas elevadas, causando redução de densidade.

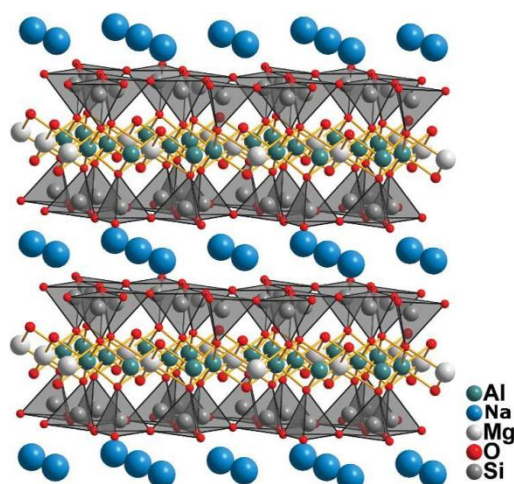


Figura 2 - Estrutura da Vermiculita

Adaptado de Bergaya & Lagaly⁽⁵⁾, *apud* Avelino⁽⁶⁾

A principal fonte de utilização é a construção civil, como isolante térmico e acústico, e na produção de tijolos leves. Nos últimos anos tem despertado interesse na constituição de nanocompósitos poliméricos.

A forma mais utilizada para promover afinidade entre a carga inorgânica e matrizes apolares é através da modificação química da argila por reações de troca de cátions inorgânicos hidratados por cátions orgânicos do tipo fosfônio, amônio, anilina, imidazol, entre outros ⁽⁷⁾. O produto obtido é um híbrido orgânico-inorgânico, com maior distância interplanar basal.

Na Figura 3 a cor cinza corresponde às camadas cristalinas da argila carregadas negativamente; o azul escuro refere-se aos cátions inorgânicos (Na^+); o azul claro a água; amarelo/laranja aos cátions orgânicos (R_4N^+) com a “cabeça” carregada positivamente e “cauda” hidrofóbica.

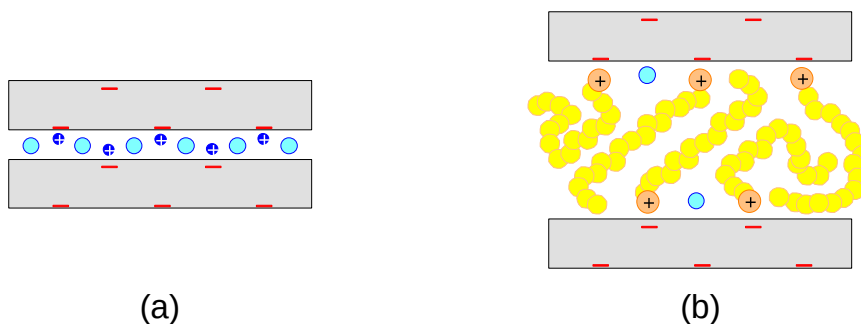


Figura 3 – Modificação química da argila: (a) argila natural e (b) argila organofílica⁽⁸⁾.

A reação é reversível; sendo usualmente utilizado excesso de sal orgânico para assegurar a completa conversão.

A organofilização é realizada basicamente com dois objetivos:

(a) Introduzir cátions orgânicos nas galerias tornando os espaços entre as camadas da argila, facilitando a intercalação de substâncias apolares ou pouco polares compatíveis com os grupos orgânicos apolares do agente organofilizante.

(b) Afastar as camadas da argila e aumentar a distância interplanar devido a ocupação dos cátions orgânicos volumosos em substituição aos inorgânicos⁽⁹⁾.

Os dois objetivos mencionados têm um propósito comum: enfraquecer as interações entre as camadas de argila.

Durante o processamento dos nanocompósitos poliméricos pelo método de intercalação no estado fundido, as forças de atrito viscoso desenvolvidas no equipamento (misturador ou extrusora) devem superar as forças atrativas que mantém as camadas unidas de forma a separar as mesmas e permitir a intercalação da matriz polimérica.

O objetivo deste trabalho foi realizar a modificação química da argila vermiculita previamente expandida, utilizando dois sais quaternários de amônio com diferentes tamanhos de cadeia, para futuras aplicações em nanocompósitos poliméricos a base de polímero biodegradável.

MATERIAS E MÉTODOS

Materiais

A argila vermiculita na forma de flocos, utilizada neste trabalho, foi fornecida pela Mineração Pedra Lavrada, PB. Para o processo de organofilização foram utilizados dois sais de amônio, o ARQUAD 1650E (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) e o ARQUAD T 50E (cloreto de trimetilamônio), ambos da AkzoNobel.

Métodos

Modificação química da argila

Inicialmente a argila foi moída e desaglomerada em peneira de malha #200 mesh, de forma a ser obtida uma distribuição de tamanhos de partículas uniforme. Para futuras aplicações em nanocompósitos poliméricos, a argila vermiculita foi modificada quimicamente, sendo realizada a troca de iônica de elementos constituintes da argila por elementos presentes nos sais de amônio, por meio do processo de organofilização em meio aquoso, de acordo com Barbosa⁽³⁾. Após a organofilização, a argila foi seca em estufa por um período de 48h a 60°C, e em seguida, desaglomerada em peneira de malha #200 mesh.

Caracterização das argilas natural e organofílica

Com o objetivo de verificar a presença dos sais na estrutura da argila, foram realizadas caracterizações via infravermelho por transformada de Fourier com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , em equipamento FTIR Bomem da série MB. A influência do tipo do sal utilizado e o grau de intercalação na argila, foram verificados por medidas de difração de raios X em aparelho XRD 6000 da Shimadzu, com radiação Cu K α (40KV/30mA), varredura 2 θ de 2,0 a 10° e velocidade de varredura 2°/min.

As análises termogravimétricas das argilas organofilizadas foram realizadas em analisador termogravimétrico da TA Instrument, modelo SDT Q600, com taxa de aquecimento 10 °C/min e temperatura de 20 a 900°C, sob atmosfera de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 ilustra os espectros de infravermelho obtidos para as argila *in natura* e após modificação química com os sais de amônio.

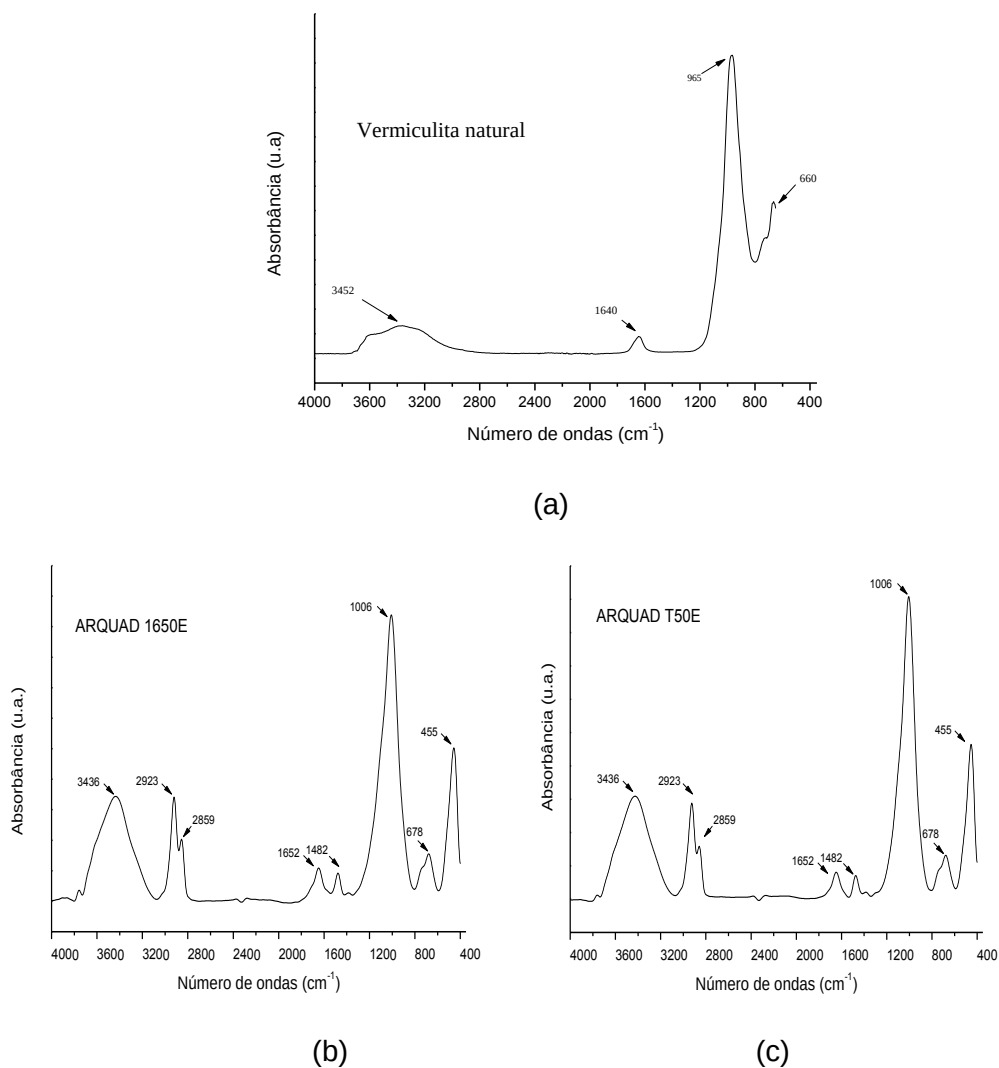


Figura 4 - Espectros de infravermelho para a argila *in natura* (a) e organofilizada com os sais: (b) cloreto de hexadeciltrimetilamônio e (c) cloreto de trimetilamônio.

O espectro na região do infravermelho da vermiculita natural apresenta uma banda na região próxima a 660 cm^{-1} correspondendo 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; 1640 cm^{-1} indicando a deformação angular simétrica da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e águas adsorvidas na superfície e a 3452 cm^{-1} uma banda atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H e da água adsorvida na região interlamelar^(10,11). Indicando a presença dos sais na estrutura da argila, surgem bandas de absorção em 1482 , 1652 , 2859 , 2923 e 3436 cm^{-1} . As primeiras vibrações correspondem à

bandas de deformações angulares assimétricas dos grupos metila do nitrogênio quaternário $[N-(CH_3)_3]$, sugerindo que os cátions de amônio estão presentes na estrutura modificada do sólido, indicando a presença do surfactante nas argilas confirmando sua organofilização⁽¹²⁾. As bandas 2859 e 2923 cm^{-1} , são atribuídas aos modos de vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente⁽¹²⁾ e a banda 3436 cm^{-1} corresponde a presença de vibrações do grupo OH. Independente do tipo de sal empregado, foram observadas as mesmas bandas de absorção. Resultado semelhantes foram relatados por Silva⁽¹³⁾, ao avaliar forma de obtenção de organovermiculita.

Na Figura 5 são apresentados os difratogramas das amostras de argila natural e organofílica e na Tabela 1 são indicadas as respectivas distâncias basais.

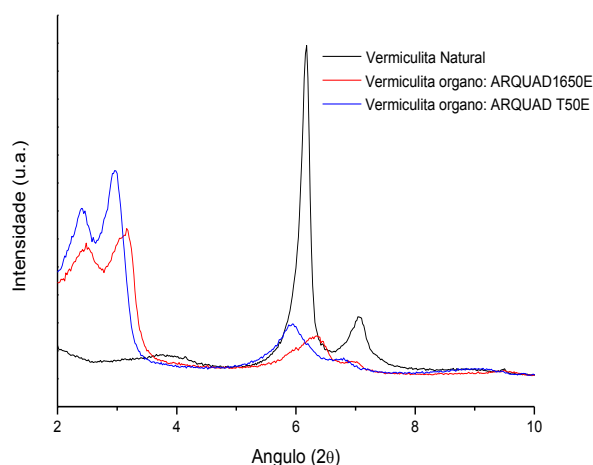


Figura 5 - Difratogramas de raios X das argila natural e organofilizada com diferentes sais orgânicos.

Tabela 1 - Reflexões basais e distância interplanar das argilas

Argila	2θ			d ₀₀₁ (Å)
Natural	---	6,17	7,04	14,3
Organofilizada: ARQUAD 1650E	2,47	3,16	6,37	35,8
Organofilizada: ARQUAD T50E	2,4	2,95	5,94	36,8

Os resultados indicaram um pico intenso em 2θ igual a 6,17 com uma distância basal de 14,3 Å, característico da argila natural⁽¹⁴⁾. A presença dos sais de amônio

provocou o deslocamentos dos picos para ângulos mais baixos e conseqüentemente o aumento a distância basal d_{001} para 35,8 e 36,8, nas argilas tratadas com sal ARQUAD 1650E e ARQUAD T50E, respectivamente, indicando que houve uma efetiva intercalação dos mesmos nas lamelas da argila, elevando d_{001} em aproximadamente 150%. Não foram obtidas diferenças significativas quanto ao tipo de sal utilizado, tendo ambos apontando eficiência quanto a organofilização.

A Figura 6 ilustra as curvas de análise termogravimétrica e de suas derivadas de perda de massa das argilas organofilizadas com diferentes sais de amônio.

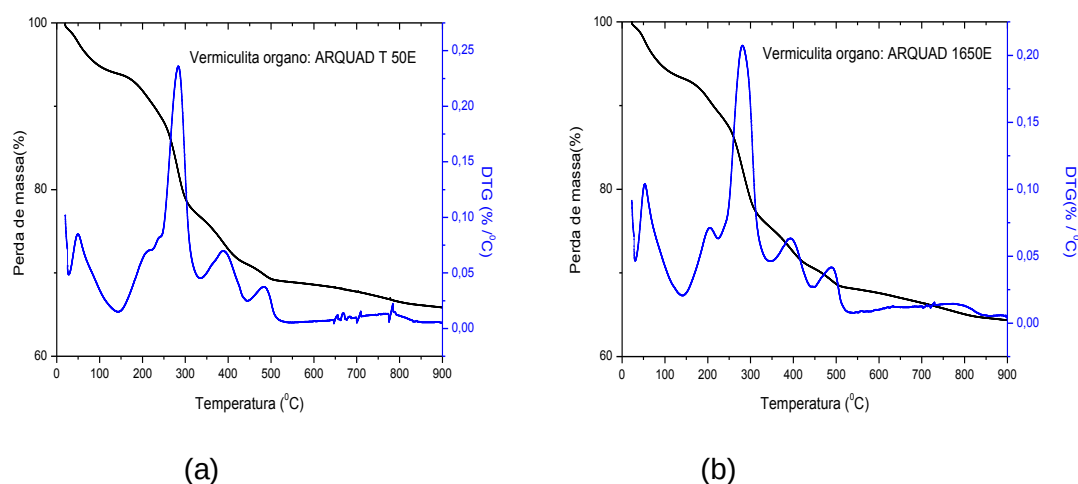


Figura 6 - Curvas de análises térmicas e diferenciais das argila tratadas com sal cloreto de trimetilamônio (ARQUAD T50E) (a) e cloreto de hexadeciltrimetilamônio (ARQUAD 1650E) (b)

As curvas da vermiculita organofilizada com os sais ARQUAD T50E e ARQUAD 1650E, indicam a presença de picos endotérmicos em aproximadamente 35 e 149°C indicando a retirada de água adsorvida. Um outro pico endotérmico foi mais claramente identificado a 223°C revelando desidroxilação. Outros picos exotérmicos surgem em aproximadamente 284 e 390°C, o que pode ser um indício da decomposição do agente organofilizante. Tendo uma maior perda de massa nas proximidades de 280°C. Aproximadamente a perda total de massa da amostra foi de 34%. Valores semelhantes foram relatados por Silva⁽¹³⁾.

CONCLUSÃO

A argila vermiculita foi, de maneira eficiente, modificada quimicamente com ambos os sais, apresentado níveis de intercalação elevados, independente do tipo de sal utilizado. A faixa de degradação do sal de amônio possibilita perfeitamente a utilização dessa argila na formação de nanocompósitos biodegradáveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a VALE e ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais Avançados da UFPI pelas caracterizações, na pessoa da Coordenadora Prof^a Dr^a Maria Rita de Moraes Chaves Santos.

REFERÊNCIAS

1. SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.
2. COELHO, A.; SANTOS, P. Argilas especiais: o que são, caracterização e Propriedades. Química Nova, v. 30, p. 146-152, 2004.
3. BARBOSA, R. Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno. 2009, 157p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
4. da FONSECA, M. G.; WANDERLEY, A., F.; da SILVA, O. G.; ARAKANI, L. N. H.; ESPÍNOLA, J. G. P. TG and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. J. Therm. Anal. Cal., v. 87, p. 783- 787, 2007.
5. BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science, v. 19, p. 1-3, 2001.

6. AVELINO, M. C. Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa. 2009, 93p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
7. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci., v. 28, p. 1539-1641, 2003.
8. ALVES, T. S. Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica. 2012, 247p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
9. VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANELLIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. Chem. Mater., v. 6, p. 1017-1022, 1994.
10. NAKAMOTO, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York : John Wiley and Sons, 1986.
11. LIN VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G., GRASSELLI, J. G. Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic compounds. New York Boston : Academic Press, 1991.
12. MADEJOVA, J. Reviews FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy, v. 31, p. 1-10, 2003.
13. SILVA, A. L. Obtenção de organovermiculitas visando sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos. 2012, 122p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
14. 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.

CHEMICAL MODIFICATION OF VERMICULITE CLAY FOR BIODEGRADABLE NANOCOMPOSITES APPLICATION

ABSTRACT

This study evaluated the effect of two quaternary ammonium salts in the chemical modification of expanded vermiculite clay for nanocomposites application on the basis of biodegradable polymer. The expanded vermiculite clay, originally from Santa Luzia in Paraíba was chemically modified in the laboratory with the quaternary salts 1650E ARQUAD and ARQUAD T50E, and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy by Fourier transform and thermogravimetry. The results indicated the presence of salts in the clay structure by the appearance of characteristic bands, severe basal interplanar distance expansion with increases in excess of 150% and increased thermal stability. The results indicated the efficiency of the method organophilization, regardless of the type of salt used, with clay application in polymer nanocomposites.

Keywords: vermiculite, chemical modification, nanocomposites.