



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

CARACTERIZAÇÃO DA VERMICULITA E OBTENÇÃO DA ORGANOVERMICULITA.

Silva, A. L, E-MAIL: dea_lopes@hotmail.com¹
Neves, G. A, E-MAIL: gelmires@dema.ufcg.edu.br²
Sousa, F. K. A, kegealves@ufcg.edu.br³
Ferreira, H. C, heber@dema.ufcg.edu.br⁴
Cartaxo, J. M, juliana25@gmail.com⁵
Santana, L. N, E-MAIL: lisiane@dema.ufcg.edu.br⁶

1,2, 3,4,5,6- Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882 Cidade Universitária. CEP 58.109-970 Campina Grande – PB – Brasil.

Resumo: *As argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, e devido à afinidade que possuem por orgânicos, estas argilas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos, podendo também ser usadas no tratamento de águas contaminadas. Muitas pesquisas já foram desenvolvidas no sentido de se obter argilas organofílicas a partir de argilominerais conhecidos, mas devido à alta capacidade de troca catiônica do argilomineral vermiculita, sua abundância, principalmente em nosso país e estado, e pela falta de um conhecimento mais aprofundado a respeito da organofilização desse argilomineral, surgiu então a necessidade do estudo e desenvolvimento desse novo material, a organovermiculita. Este trabalho tem como objetivo caracterizar química e mineralogicamente a vermiculita do Estado da Paraíba e obter a organovermiculita. Para viabilizar a pesquisa foram feitas caracterizações química e mineralógica, através dos ensaios de análise química e difração de raios-X. Primeiramente a vermiculita foi ativada com o sal Na_2CO_3 obtendo-se uma vermiculita sódica, para logo após interagir com o sal quaternário de amônio Praepagem® WB (cloreto de diestearil dimetil amônio) e através de reações de intercalação e/ou troca iônica, obter-se as organovermiculitas. O resultado de caracterização mineralógica da amostra estudada mostrou que o argilomineral predominante é vermiculita com baixo teor de ferro. Em relação à adição do sal quaternário de amônio as análises de difratograma mostraram a eficiência da intercalação desse sal e a obtenção da organovermiculita.*

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

1. INTRODUÇÃO

A poluição do mar, oriunda principalmente pelo derramamento de óleo é um dos problemas que mais preocupa a humanidade, Silveira (2006). O óleo, em grandes quantidades, causa enorme prejuízo à fauna e à flora, prejudicando diretamente a cadeia alimentar, Freitas (1997). Técnicas de tratamento como: precipitação química, troca iônica, degradação biológica, e tratamentos convencionais mecânicos, vem sendo utilizados com essa finalidade, porém sem muita eficácia e com altos custos. Materiais de ação adsorvente (sólidos porosos naturais) estão sendo empregados com o intuito de substituir essas técnicas tradicionais, Silveira (2006). Entre esses sólidos adsorventes, encontram-se os argilominerais.

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes, Coelho et al., (2007) Apud Almeida (2008). Apresentam propriedades físicas peculiares: plasticidade, sorção, hidratação, solvatação, troca de íons que se manifestam diferentemente nas diversas espécies, Amorim (2007). Representam um papel importante no meio ambiente ao agirem como adsorventes naturais de poluentes que retiram cátions e ânions por troca iônica ou adsorção.

O processo de adsorção se comparado com outros métodos, tornou-se um dos métodos mais utilizados para remoção de contaminantes tóxicos de água, porque é muito efetivo, econômico, versátil e simples, além de ter as

vantagens adicionais de aplicabilidade a concentrações muito baixas, conveniente para usar em processos contínuos e de batelada, facilidade de operação, possibilidade de regeneração e reuso e baixo custo, Bhattacharyya (2008).

Em muitos estudos a adsorção de diversos compostos orgânicos, como o naftaleno, foi feita, especialmente com esmectitas organicamente modificadas, bentonita, caulinita e haloisita utilizando-se o sal hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) Plachá (2008). No entanto, é sabido que o argilomineral vermiculita que se enquadra na classe dos silicatos e na família dos filossilicatos 2:1, possui entre todas as outras argilas existentes, a maior troca catiônica, uma grande superfície interna, e uma maior capacidade de carga negativa sobre as camadas de silicato, em comparação com os outros filossilicatos. Com o objetivo de aproveitar as qualidades desse argilomineral para organofilizá-lo, (intercalar moléculas orgânicas em suas camadas estruturais) e torná-lo um excelente adsorvente de material orgânico, a vermiculita natural de Santa Luzia-PB foi caracterizada e modificada com o sal quaternário de amônio *Praepagem® WB* (cloreto de diestearil dimetil amônio) em diversas concentrações do sal de ativação Na_2CO_3 , a medida do espaçamento basal entre as camadas foi observado, para se ter a comprovação da intercalação do tensoativo, e a organofilização do argilomineral.

2- METODOLOGIA

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

2.1 Processo de Pré-ativação

A vermiculita foi inicialmente submetida ao processo de beneficiamento: moagem, em moinho de bolas tipo periquito e lavada para retirada dos finos pelo processo de sedimentação, a pré-ativação foi feita com a adição do carbonato de sódio, nas proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100g do argilomineral seco, a cura ocorreu durante um período de 5 dias em recipientes plásticos fechados.

2.2 Processo de Organofilização

Com as amostras de vermiculita beneficiada 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 a concentração de 30%. 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 à 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.

2.3 Caracterização Mineralógica

As amostras beneficiadas, Pré-ativadas e organofilizadas foram submetidas à análise química por fluorescência de raios X, e a análise mineralógica em equipamento EDX 720 da Shimadzu. Para a difração de raios X, foi utilizado equipamento XRD 6000 da Shimadzu, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40KV/40mA), tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho de passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Amostra

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

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

Óxidos(%)	Verm. Beneficiada	Verm. Sódica	Verm. Organofilica
SiO ₂	41,64	38,30	39,74
Al ₂ O ₃	14,63	13,61	13,86
Fe ₂ O ₃	7,73	7,43	7,72
MgO	24,25	23,24	22,03
K ₂ O	4,60	4,15	4,21
CaO	1,13	1,32	1,10
Na ₂ O	-	2,04	-
Outros óxidos	1,97	2,24	2,05
Perda ao fogo	3,98	8,0	9,3

Analisando os resultados da Tabela 1, verifica-se que a vermiculita é composta em grande parte por sílica (SiO₂), alumina(Al₂O₃) e magnésio(MgO). Esses teores encontram-se dentro do intervalo de composição química estabelecidos para vermiculitas comerciais, de acordo com as normas citadas pela *The Vermiculite Association* (2002). As vermiculitas, em geral, apresentam uma grande variação na composição química, dentro de uma mesma 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 Assunção (1985) e Hindman (1994). 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 e 9,3% para a organovermiculita, essa perdas devem-se principalmente à água intercalada de coordenação dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como Al(OH)₃, Fe(OH)₃ e substâncias como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação.

Pode-se observar pequenas porcentagens dos constituintes CaO e K₂O, provavelmente os cátions trocáveis são: Ca²⁺ e o K⁺. A vermiculita pré-ativada apresenta Na₂O na sua composição, uma vez que com o tratamento com o Na₂CO₃ esta foi submetida a uma troca de cátions.

A análise química da vermiculita organofilica mostra a ausência do sódio, isto é um indicativo que houve a troca catiônica com o sal quaternário de amônio.

Baseado nos resultados obtidos na análise química foi determinado à seguinte fórmula estrutural da vermiculita estudada: Al_{2,65} Si_{6,40} Mg_{5,55} O₂₀ OH₄ Ca_{0,186} K_{0,902} Fe_{0,89}.

Difração de Raios X

A Figura 1 apresenta o difratograma da vermiculita beneficiada. 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 da vermiculita+biotita com as distâncias de: 11,97 Å e 1,58 Å. Esses valores são similares aos obtidos com a vermiculita de Santa Luzia – PB, determinadas por Assunção (1985), Martins *et al.* (2001) e Valdiviezo *et al.* (2002).

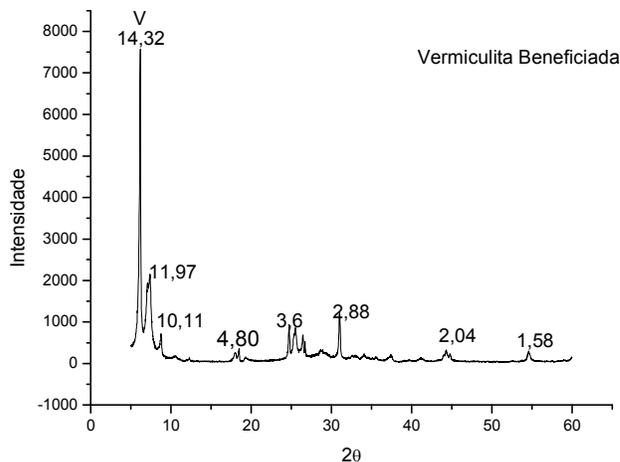


Figura 1-Difratograma de raios-x da vermiculita beneficiada

A Figura 2 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada com o (Na_2CO_3) em proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100g e organofilizada, utilizando-se como agente intercalante o sal quaternário de amônio *Praepagem® WB* à 30%.

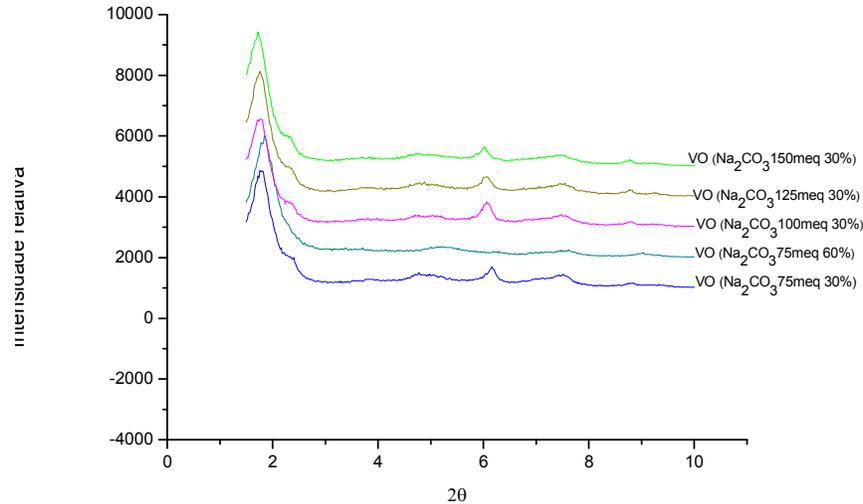


Figura 2 – Difratogramas de raios X das amostras de vermiculita pré-ativadas com diferentes concentrações do sal Na_2CO_3 e organofilizadas.

Analisando os difratogramas da Figura 2, pudemos observar amostras da vermiculita pré-ativadas com o sal Na_2CO_3 , e submetidas ao processo de organofilização, verifica-se que houve intercalação do sal quaternário de amônio *Praepagem® WB* nos espaços interlamelares do argilomineral vermiculita para todas as amostras, devido ao aumento da distância interplanar basal. Observa-se também que os valores das distâncias interplanares praticamente não sofreram variações para as diferentes adições do sal de ativação (Na_2CO_3), nas seguintes proporções: 75, 100, 125 e 150 meq/100g. A partir desses resultados foi tomada a decisão de se trabalhar com o argilomineral vermiculita aditivado com 75 meq/100g.

A Figura 3 apresenta os difratogramas da vermiculita beneficiada, pré-ativada com 75 meq/100g do Na_2CO_3 e organofilizada, utilizando-se como agente intercalante o sal quaternário de amônio *Praepagem® WB* à 30%.

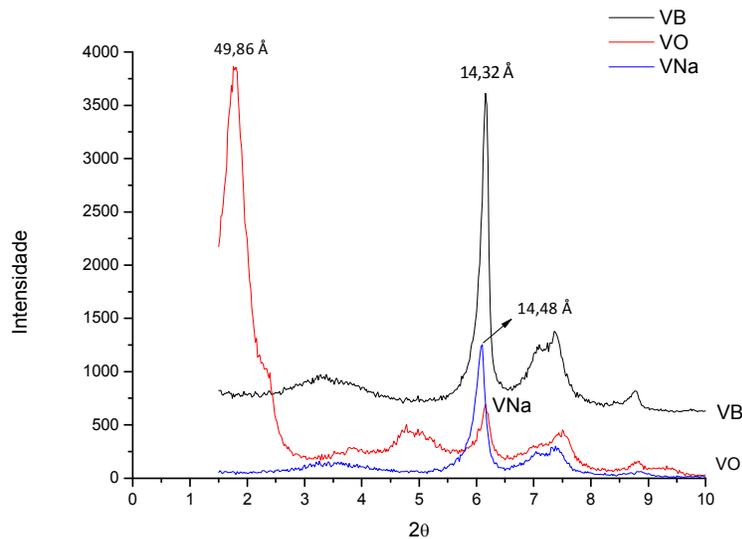


Figura 3 – Difratogramas de raios X da vermiculita beneficiada, sódica e organofilizada

Comparando-se os difratogramas da vermiculita beneficiada e da vermiculita sódica, observa-se que não existe diferença no valor da distância basal dessas amostras. Em ambos os difratogramas observa-se uma alta cristalinidade e pureza (única fase) da vermiculita, indicada pela intensidade e definição dos picos. Analisando o difratograma da vermiculita tratada com o sal quaternário, verifica-se que, ocorreu o processo de organofilização, caracterizado pelo deslocamento do pico para a esquerda, confirmado pelo aumento da distância interplanar basal de 14,32 Å característico (vermiculita beneficiada) para 49,86 Å da organovermiculita

4. CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho pode-se concluir que: a) a amostra estudada apresenta o argilomineral vermiculita; b) o valor da distância interplanar basal não sofreu variação com aditivção do carbonato de sódio (Na_2CO_3) e c) a organovermiculita foi obtida a partir do argilomineral intercalado com o sal quaternário de amônio *Praepagem® WB*.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

- 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.
- Amorim, C.L.G.De.; “Estudo do Efeito das Interações Água-Argila no Inchamento de Argilominerais através da Difração de Raios X”. **Tese de Doutorado**, UFRJ, Programa de Pós Graduação em Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro- RJ. 128 p, 2007
- Assunção, L. M. C. “Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordestinas”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. p11, 1985.
- Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S., “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite:” A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140: 114, 2008.
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S., “Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades”. *Quim. Nova*, 30: 146, 2007
- Freitas V. P; Poluição de águas, Disponível em: <http://daleth.cjf.jus.br/revista/numero3/artigo02.htm>. Acesso em: Fevereiro de 2010.
- Hidmam, J.R. “ Vermiculite”.In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p 1103-1111.; 1994.
- Machado, L. C. R. “Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas”. 2000. 150p. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) Departamento de Geologia – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2000.
- Plachá D., Martynkova G. S., Rummel M. H “Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene”. *Journal of Colloid and Interface Science* (2008).
- 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, jul.set. 2006.
- The vermiculite association. Disponível em: www.vermiculite.org. 2002. Acesso em fevereiro de 2010.

CHARACTERIZATION OBTAINING OF VERMICULITE AND ORGANOVERMICULTE

Silva, A. L, E-MAIL: dea_lopes@hotmail.com¹
Neves, G. A, E-MAIL: gelmires@dema.ufcg.edu.br²
Sousa, F. K. A, kegealves@ufcg.edu.br³
Ferreira, H. C, heber@dema.ufcg.edu.br⁴
Cartaxo, J. M, juliana25@gmail.com⁵
Santana, L. N, E-MAIL: lisiane@dema.ufcg.edu.br⁶

1,2, 3,4,5,6- Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882 Cidade Universitária. CEP 58.109-970 Campina Grande – PB – Brasil.

Abstract: *The organoclays enjoy a wide range of applications in several technological areas, and due to have affinity for organic products, these clays are being widely studied in the adsorption and retention of dangerous waste, industrial and contaminants solid, and can be used to treat contaminated water. Many studies have been developed 'to obtain organoclays from clay known, but due to the high cation exchange capacity of the clay mineral vermiculite, its abundance, especially in our country and state, and the lack of a better knowledge about organophilization of this clay, there arose the need to study and development of this new material, the organovermiculite. This study aimed to characterize the physical and mineralogical vermiculite of Paraíba state, Brazil increase knowledge about their composition and assist to obtain the organovermiculites. To make the research, these were made physical and mineralogical characterization through chemical analysis and X-rays diffraction. First the vermiculite was activated with salt Na_2CO_3 obtaining a sodium vermiculite (VNA^+), soon after interacting with the quaternary ammonium salt Praepagem® WB (distearyl dimethyl ammonium chloride) and by reactions of the insertion and/or ion exchange, obtain the organovermiculites. The results of mineralogical characterization of the samples studied showed that the predominant clay mineral is vermiculite with low iron content. In relation to the addition of quaternary ammonium salt of diffractogram analysis showed the efficiency of the merge of salt and obtaining organovermiculite.*

Keywords: Vermiculite, Organovermiculite, Quaternary ammonium salts, Characterization