

# Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio

## *(Organophilization process of Brazilian vermiculite with cetyltrimethyl ammonium chloride)*

*E. V. D. Gomes, L. L. Y. Visconte, E. B. A. V. Pacheco*

*Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ  
C.P. 68525, Rio de Janeiro, RJ 21945-970  
elen@ima.ufrj.br*

### Resumo

A vermiculita, argila da família dos aluminossilicatos 2:1 proveniente do estado de Goiás, Brasil, foi utilizada para a produção de uma argila organofílica. A vermiculita foi primeiramente submetida ao tratamento com cloreto de sódio para a obtenção de uma argila homoiônica sódica. A argila organofílica foi, então, obtida a partir da síntese com o sal de amônio quaternário, cloreto de cetiltrimetil amônio. As argilas, tratada com o sal orgânico e a não tratada, foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e análise termogravimétrica. Os resultados de fluorescência de raios X evidenciaram a mudança na composição química da vermiculita após as reações de troca com NaCl e sal orgânico. Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostraram a presença dos grupos característicos do sal na argila e os de difração de raios X confirmaram sua intercalação entre as camadas da argila. Os resultados de análise termogravimétrica mostraram que a argila organofílica apresentou outras faixas de decomposição, além daquelas apresentadas pela vermiculita natural, correspondentes à decomposição do sal de amônio quaternário.

**Palavras-chave:** vermiculita, sal de amônio quaternário, vermiculita organofílica.

### Abstract

*The vermiculite (VMT), 2:1 aluminosilicate family clay from the state of Goiás, Brazil, was used for the production of an organophilic clay. First, the VMT was treated with sodium chloride to obtain the homo-ionic sodium clay. The organophilic clay was, then, obtained from the reaction with the quaternary ammonium salt, cetyltrimethyl ammonium chloride. The clay treated with organic salt and the untreated one were characterized by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The results of XRF evidenced the change in the chemical composition of the VMT after the exchange reactions with NaCl and the organic salt. The FTIR results showed the presence of the characteristic groups of the salt in the clay and the XRD confirmed the intercalation among the layers of the clay. The TGA results demonstrated that the organophilic clay presented other bands of decomposition, besides those presented by natural VMT, corresponding to the decomposition of the quaternary ammonium salt.*

**Keywords:** vermiculite, quaternary ammonium salt, organophilic vermiculite.

## INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas inorgânicas tais como talco [1], carbonato de cálcio [2, 3] e argila [4] em termoplásticos é uma prática comum na indústria de plásticos, usada com o objetivo de reduzir os custos de produção dos produtos moldados ou para modificar propriedades tais como módulo, tenacidade e estabilidade térmica [5, 6].

A vermiculita (VMT) existe em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, em Goiás, na Paraíba e na Bahia, mas ela deve ser modificada para sua utilização como uma organo-argila [7, 8]. A VMT é uma argila pertence à família dos aluminossilicatos 2:1. A literatura mostra algumas fórmulas químicas da célula unitária da VMT

[9-11], porém todas se constituem essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio. Forma-se principalmente pela alteração da biotita [13]. A CTC (capacidade de troca catiônica) da vermiculita é elevada, na ordem de 100-150 meq/100 g. Pertencente à família das micas, a vermiculita tem densidade baixa e apresenta forma de lâmina (lamelar). Ela é utilizada principalmente na construção civil, como isolante térmico e acústico, e na produção de tijolos leves. Quando submetido a um aquecimento adequado, o mineral aumenta de volume, expande-se perpendicularmente (como uma sanfona) e libera água violentamente. Nesse processo, seu volume aumenta até 20 vezes [7, 8].

Os silicatos são naturalmente hidrofílicos, o que

torna difícil a interação e a capacidade de mistura com matrizes poliméricas apolares. Para que os flossilicatos hidrofílicos se tornem organofílicos, os cátions hidratados das intercadas devem ser trocados. A troca melhora a compatibilização entre a argila e a matriz polimérica e, em geral, é realizada com surfactantes catiônicos (íons alquilamônio) [14-16]. Essas argilas modificadas (ou organo-argila) têm energia superficial menor e são compatíveis com polímeros orgânicos. Além disso, aumentam a distância intercadas (espaço basal, espaçamento  $d$ ), o que facilita a intercalação tanto por monômeros quanto por polímeros. Dependendo da densidade de carga iônica da argila e do íon surfactante alquilamônio, tornam-se possíveis diversos arranjos deste íon. De maneira geral, quanto maior for o tamanho das cadeias do surfactante e a densidade de carga da argila, maiores serão as distâncias entre as camadas desta argila [17-22].

Este trabalho teve como objetivo a modificação orgânica da vermiculita brasileira, empregando o cloreto de cetiltrimetilamônio, para a posterior utilização em compósitos poliméricos, visto que não existe na literatura a modificação dessa argila com o sal de amônio utilizado.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A argila vermiculita utilizada foi a Vermifloc, fornecida pela Brasil Minérios Ltda., Goiânia, GO. A VMT é um sólido bege com partículas de diâmetros entre 0,15 e 8,0  $\mu\text{m}$  e densidade 90 a 170  $\text{kg}/\text{m}^3$  a 25 °C. Na modificação da argila VMT empregou-se o cloreto de sódio (NaCl), Vetec P.A. (99%) e o sal orgânico Genamin-ctac 50 ET (cloreto de cetiltrimetilamônio  $-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Cl}^-$ ), Pharma Special, 50%. Antes de ser utilizada, a vermiculita foi moída e peneirada até a obtenção de uma granulometria uniforme (40 mesh).

### *Tratamento com cloreto de sódio para a obtenção da argila homo-iônica*

A fim de trocar todos os cátions presentes na argila pelo mesmo cátion (Na), de modo a tornar o espaçamento interlamelar mais homogêneo e regular ao longo de sua extensão, a vermiculita foi tratada com uma solução de cloreto de sódio. Utilizou-se no tratamento de 20 g de argila vermiculita natural, 100 g de NaCl e 200 mL de água deionizada, colocados em um balão de três bocas, munido de agitador mecânico acoplado à boca central do balão, um condensador e um termômetro. O balão foi aquecido por banho de óleo de silicone a 55 °C, sob agitação por 72 h. Posteriormente, o produto dessa reação foi centrifugado com água deionizada (3000 mL) por 30 min a 3500 rpm, para remoção dos ânions  $\text{Cl}^-$ . Verificou-se, através da reação com uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 molar, a ausência de cloreto. Em seguida, a argila na forma homoiônica sódica foi seca em estufa com circulação de ar a 60 °C por 48 h, e armazenada em dessecador.

### *Tratamento para a obtenção da argila organofílica*

Para a obtenção da argila organofílica utilizando o sal cloreto de cetiltrimetil amônio, preparou-se uma dispersão contendo 20 g de VMT homo-iônica sódica, 24 g de cloreto de cetiltrimetilamônio e 400 mL de água deionizada. A VMT homoiônica sódica, o cloreto de cetiltrimetilamônio e a água foram adicionados a um balão de três bocas, com um agitador mecânico acoplado à boca central do balão, à outra boca, um condensador e à última, um termômetro. O balão foi aquecido por banho de óleo de silicone a 70 °C, sob agitação, por 72 h. Em seguida, o produto foi centrifugado com água deionizada (3000 mL) por 30 min a 3500 rpm, a fim de se remover os ânions  $\text{Cl}^-$  presentes no sal orgânico empregado. A ausência de cloreto foi verificada através da reação com uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 molar. Os aglomerados de argila organofílica obtidos foram secos em estufa com circulação de ar a 60 °C, por 48 h. Por fim, realizou-se, com um almofariz manual até a obtenção de material pulverulento, a desagregação dos aglomerados secos. O produto final foi, então, armazenado em dessecador para posterior caracterização.

### *Caracterização da argila natural e da argila após modificação*

As análises da composição química dos óxidos metálicos na argila original (VMT), e naquelas modificadas pelo NaCl (VMT-Na) e pelo sal de amônio quaternário (VMT-org), foram feitas em um espectrômetro de fluorescência de raios X através de uma pastilha fundida com fluxo de tetra/metaborato de lítio.

As análises no infravermelho da argila antes e após a modificação orgânica foram feitas em um espectrômetro de absorção Excalibur 3100 Varian com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras de argilas foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 7 mg de argila e 0,100 g de KBr prensado a 5 ton/30 s. O objetivo foi avaliar a incorporação das cadeias do sal de amônio na argila

As medidas de difração de raios X foram realizadas em aparelho Rigaku Miniflex com radiação  $K_{\alpha}$  do cobre, tensão 40 kV, corrente 40 mA, varredura  $2\theta$  de 2 a 35° e velocidade de varredura 2°/min. Essas medidas foram feitas diretamente no pó das argilas. Com esta técnica é possível analisar o grau de intercalação/esfoliação da argila na presença do sal de amônio.

As análises termogravimétricas da VMT natural e da VMT-org foram conduzidas em um analisador termogravimétrico (TA Instrument), com taxa de aquecimento 10 °C/min e temperatura de 25 a 700 °C, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Para esta análise utilizaram-se amostras de argilas na forma de pó.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I estão apresentados os dados de análise química das amostras de argila não modificada (VMT

Tabela I - Análise química da VMT natural, VMT-Na e VMT-org.

[Table I - Chemical analysis of natural VMT, VMT-Na and VMT-org.]

Composto	Massa (%)		
	VMT natural	VMT-Na	VMT-org
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,65	13,38	11,22
SiO <sub>2</sub>	42,09	41,45	39,66
MgO	33,87	30,79	26,78
TiO <sub>2</sub>	0,91	0,85	0,71
K <sub>2</sub> O	0,18	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,43	0,30
CaO	0,20	0,12	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,44	8,20	7,12
NiO	0,22	0,22	0,12
Na <sub>2</sub> O	-	4,56	-

natural), da argila modificada com NaCl (VMT-Na) e da argila modificada organicamente, com cloreto de cetiltrimetilamônio (VMT-org).

A argila VMT natural apresenta cátions de troca nas intercadas com raios iônicos distintos, o que as torna não homogêneas. Com vistas à obtenção de um material homogêneo, procedeu-se à troca dos cátions já existentes por um único tipo de íon, o Na<sup>+</sup>. Observou-se que as porcentagens de MgO e CaO eram maiores na argila natural em relação à argila tratada com NaCl (VMT-Na), revelando que ocorreu a troca entre os íons, fato confirmado pelo aparecimento de Na<sub>2</sub>O, não detectado anteriormente ao tratamento. Após a obtenção da argila intercalada com o cloreto de cetiltrimetilamônio, não foi mais detectada a presença de íons Na<sup>+</sup>, indicando um alto rendimento na troca dos íons Na<sup>+</sup> pelos íons <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>R. A diferença no percentual de massa entre a argila sódica e a argila organofílica deve-

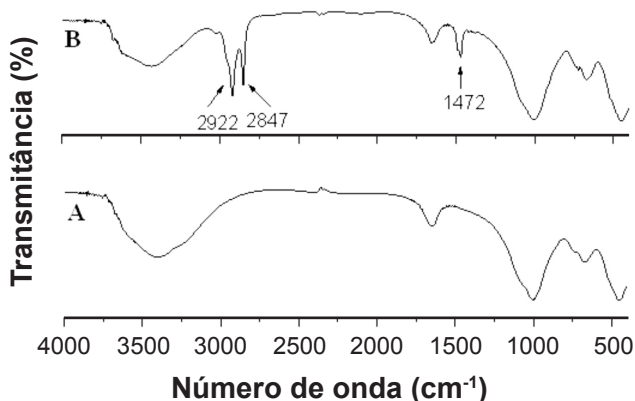


Figura 1: Espectros no infravermelho da VMT natural (A) e da VMT organofílica (B).

[Figure 1: Infrared spectra of natural VMT (A) and VMT-org (B).]

se provavelmente à intercalação do material orgânico nas lamelas da argila, o qual não é detectado por esta análise. Tais variações percentuais de massa também foram observadas em um processo de modificação orgânica que emprega a argila montmorilonita, porém a literatura não explica com detalhes essa alteração na composição da argila ao se adicionar o sal orgânico [23].

A Fig. 1 apresenta os espectros de infravermelho da VMT natural (A) e da VMT após tratamento de organofilização com o cloreto de cetiltrimetilamônio (B).

A vermiculita modificada organicamente (VMT-org) mostrou novas faixas de absorções em 2922 e 2847 cm<sup>-1</sup> (atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH<sub>2</sub>, respectivamente) e em 1472 cm<sup>-1</sup> (devido às vibrações de flexão dos grupos CH<sub>3</sub>). Estes resultados indicam que houve a incorporação das moléculas de sal à estrutura da argila [24]. O processo de intercalação foi igualmente observado por medidas de difração de raios X.

A fim de verificar a possível intercalação do sal quaternário de amônio entre as lamelas da VMT, procedeu-se a uma análise de difração de raios X. Os difratogramas de raios X da VMT não modificada (VMT natural), da VMT sódica (VMT-Na) e da VMT modificada organicamente

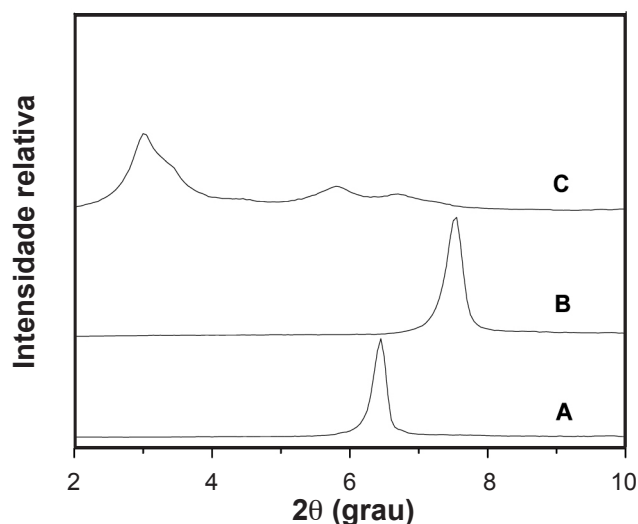


Figura 2: Difratogramas de raios X da VMT natural (A), da VMT-Na (B) e da VMT-org (C).

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of natural VMT (A), the VMT-Na (B) and the VMT-org (C).]

(VMT-org) estão apresentados na Fig. 2.

A análise de difração de raios X da VMT-Na (curva B) mostrou que a distância interplanar do mineral diminuiu de 13,68 (curva A) para 11,74 Å. Já a VMT-org (curva C) apresentou três picos distintos em 2θ 3,02°, 5,83° e 6,68°, correspondendo a valores de distância interplanar 29,25, 15,16 e 13,23 Å, respectivamente. Os três picos distintos provavelmente indicam diferenças na orientação do sal de amônio entre as camadas da argila [25]. Deve-se observar que a distância interplanar 29,25 Å é significativamente maior do que aquele apresentado pela VMT-Na, que teve distância

interplanar 11,74 Å. O maior afastamento das galerias da argila indica que possivelmente ocorreu a intercalação do sal quaternário de amônio entre as camadas do silicato. A Tabela II apresenta a posição do pico de difração da VMT, da VMT-Na e da VMT-org, e suas respectivas distâncias interplanares.

Tabela II - Pico de difração e distância interplanar da VMT natural, da VMT-Na e da VMT-org.

[Table II - Diffraction peak and d-spacing of the natural VMT, the VMT-Na and the VMT-org.]

Amostras	2θ (grau)	Distância interplanar (Å)
VMT natural	6,46	13,68
VMT-Na	7,53	11,74
	3,02	29,25
VMT-org	5,83	15,16
	6,68	13,23

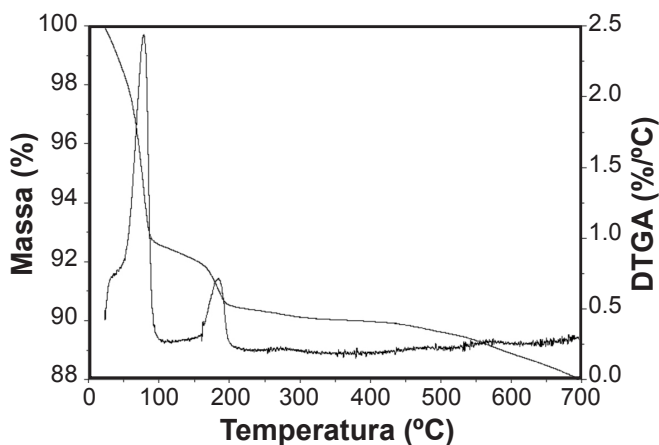


Figure 3: Curvas de TGA e DTGA da VMT natural.

[Figure 3: TG and DTG curves of natural VMT.]

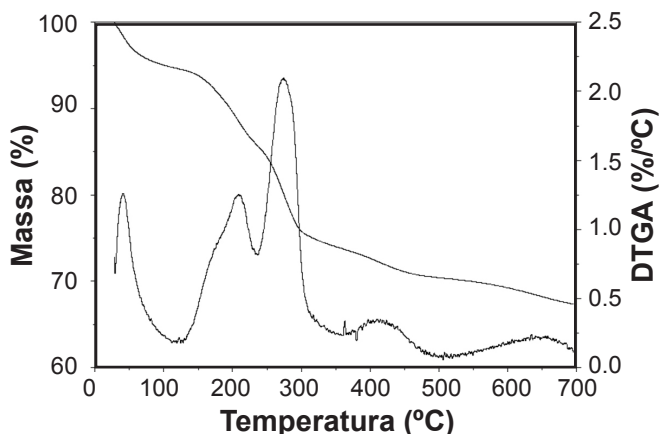


Figure 4: Curvas de TGA e DTGA da VMT-org.

[Figure 4: TG and DTG curves of VMT-org.]

As Figs. 3 e 4 apresentam as curvas de análise termogravimétrica e de suas derivadas para a VMT e para a VMT-org, respectivamente. Essa análise teve o objetivo de verificar a temperatura de degradação desses materiais e as possíveis modificações estruturais ocorridas devido ao aquecimento.

De acordo com os resultados de ATG (Fig. 3), a vermiculita natural apresenta dois picos de temperatura nas faixas entre 35 e 100 °C e entre 160 e 210 °C, relacionados ao desprendimento de moléculas de água localizadas nas camadas entre as folhas de silicato, somadas àquelas adsorvidas na superfície do material (umidade). A curva de ATG da VMT-org (Fig. 4) também apresenta faixas de desidratação em 30-100 °C e 130-235 °C, bem como um pico de decomposição, entre 365 e 490 °C, correspondente à desidroxilação. Constata-se ainda outra perda de massa na faixa de 240 a 335 °C, com um máximo em 274 °C, relacionada à decomposição do sal de amônio quaternário e, finalmente, nova perda na faixa de 540 a 690 °C, correspondente à decomposição final do sal orgânico [26].

## CONCLUSÕES

Os resultados de fluorescência de raios X mostraram a mudança na composição química da argila vermiculita após os tratamentos de modificação com NaCl e sal quaternário de amônio. A presença dos grupos característicos do sal na argila e da intercalação do mesmo entre as camadas da argila foi detectada a partir das técnicas de FTIR e difração de raios X. Por meio dos resultados de análise termogravimétrica, observou-se a presença de outras faixas de decomposição, além daquelas apresentadas pela VMT natural, atribuídas à decomposição do sal orgânico. Esses resultados demonstram que a vermiculita brasileira pode ser submetida a tratamento organofílico para provável utilização em compósitos poliméricos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à empresa Tratamento de Resíduos de Belford Roxo (Tribel), à Koleta Ambiental S.A. e ao Centro de Reciclagem Rio (CRR).

## REFERÊNCIAS

- [1] H. G. B. Premalal, H. Ismail, A. Baharin, *Polymer Testing* **21** (2002) 833.
- [2] J. A. Razak, H. M. Akil, H. Ong, J. *Thermoplastic Composite Mater.* **20** (2007) 195.
- [3] A. L. N. Silva, M. C. G. Rocha, M. A. R. Moraes, C. A. R. Valente, F. M. B. Coutinho, *Polymer Testing* **21** (2002) 57.
- [4] N. Othman, H. Ismail, M. Mariatti, *Polymer Degradation Stability* **91** (2006) 1761.
- [5] K. Wang, J. Wu, L. Ye, H. Zeng, *Composites Part A* **34**

(2003) 1199.

[6] F. G. R. Filho, M. A. Junior, L. L. Santana, T. J. A. Melo, S. M. L. Silva, *Revista Matéria* **10** (2005) 24.

[7] X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, T. F. Hung, A. V. Rajulu, S. C. Tjong, *Eur. Polymer J.* **39** (2003) 1735.

[8] J. Swenso, M. V. Smalley, H. L. M. Hatharasinghe, G. Fragneto, *Lagmuir* **17** (2001) 3813.

[9] S. F. Abreu, *Recursos Minerais do Brasil*, Ed. Edgar Blucher, S. Paulo, SP, vol. 1 (1978) 107.

[10] M. A. Osman, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3007.

[11] G. S. Martynková, M. Valášková, P. Čapková, V. Matějka, *J. Coll. Interface Sci.* **313** (2007) 281.

[12] A. Houaiss, *Enciclopédia Mirador Internacional, Bentonita*, *Enciclopédia Britânica do Brasil Publicações Ltda.*, S. Paulo, SP, vol. **3** (1995) 760.

[13] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.* **28** (2000) 1.

[14] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berlung, *Polymer* **42** (2001) 1303.

[15] S. J. Park, D. I. Seo, J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **251** (2002) 160.

[16] N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer, *Eur.*

*Polymer J.* **38** (2002) 1477.

[17] J. W. Cho, P. D. R. Yoon, *Polymer* **42** (2001) 1083.

[18] A. Kanapitsas, P. Pissis, R. Kotsilkova, *J. Non-Crystalline Sol.* **305** (2002) 204.

[19] H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1260.

[20] H. Fisher, *Mater. Sci. Eng.* **23** (2003) 763.

[21] H. Qin, C. Zhao, S. Zhang, G. Chen, M. Yang, *Polymer Degradation Stability* **81** (2003) 497.

[22] B. Mailhote, S. Morlat, J. L. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, J. F. Gérard, *Polymer Degradation Stability* **82** (2003) 163.

[23] R. F. Nogueira, "Preparação de compósito de polipropileno/montmorilonita e caracterização por RMN multinuclear", Tese de Doutorado, UFRJ, RJ (2004).

[24] F. G. Filho, T. J. A. Mélo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva, *Polymer Degradation Stability* **89** (2005) 383.

[25] P. C. Le Baron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **15** (1999) 11.

[26] F. G. R. Filho, M. M. A. Junior, L. L. Santana, T. J. A. Melo, S. M. L. Silva, *Revista Matéria* **10** (2005) 24.

(*Rec. 26/12/2008, Rev. 29/04/2009, Ac. 03/07/2009*)