

MÉTODO PARA EXPANSÃO INTERPLANAR DA CAULINITA VISANDO INTERCALAÇÃO COM POLÍMEROS

Luana Dutra Sobrinha da Silva

Aluna de Graduação em Química Industrial, 8º período, UFRJ.

Período ESTÁGIO: fevereiro de 2015 a julho de 2016.

ldsilva@cetem.gov.br.

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Ana Lúcia Nazareth da Silva

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.

ananazareth@ima.ufrj.br

Resumo

Os compósitos são materiais com propriedades físico-químicas superiores aos polímeros puros (quando há apenas um tipo de mero) e vêm sendo cada vez mais pesquisados, a fim de produzir materiais de boa qualidade para usos diversos. A utilização de um componentenanométrico em um compósito produz um nanocompósito, o qual pode apresentar propriedades ainda melhores que os compósitos tradicionais. Este estudo utiliza o caulim fornecido pela mineradora Monte Pascoal (Prado - BA) com o intuito de espaçar as lamelas da caulinita com um agente de intercalação para posterior formação de um nanocompósito, já que o aumento interplanar da caulinita facilitará a esfoliação e dispersão uniforme do argilomineral na matriz polimérica durante o processo de extrusão. Conseguindo alcançar este objetivo, nanocompósitos de alta resistência química e física podem ser produzidos, agregando valor ao caulim. A partir de análises como a espectroscopia no infravermelho, foi possível identificar as ligações químicas através das frequências vibracionais presentes na caulinita tratada. Através das análises térmicas, foi possível determinar a melhor temperatura para, futuramente, intercalar a caulinita tratada ao polímero sem que a estrutura do argilomineral seja prejudicada. Por fim, com o difratômetro de raios X, foi comprovada a eficácia do uso do agente de intercalação (solução 5M de acetato de potássio) para expandir os planos basais da caulinita, com uma taxa de aproximadamente 68% de eficiência, a qual foi considerada satisfatória e comprova que o objetivo de espaçar as lamelas da caulinita foi alcançado.

Palavras chave: nanocompósito, agente de intercalação, polímero.

METHOD FOR KAOLINITE'S INTERPLANAR EXPANSION AIMING POLYMERS INTERCALATION

Abstract

Composites are materials with physic-chemical better properties than the pure polymers (when there is only one kind of mere) and therefore are being increasingly studied in order to produce good quality materials for various uses. The use of a nanometer unit on a composite produces a nanocomposite, which can provide even better properties than the traditional composites. This study uses kaolin supplied by mining Monte Paschal

(Prado - BA) in order to space the plates of kaolinite with an intercalating agent for subsequent formation of a nanocomposite, since the basal plane increased kaolinite facilitate exfoliation and uniform dispersion of the clay mineral in the polymer matrix during the extrusion process. Being able to reach this goal, high physical and chemical resistance nanocomposites can be produced, adding value to kaolin. From analyzes such as infrared spectroscopy, it was possible to identify the chemical bonds through the vibrational frequencies present in the treated kaolinite. With thermal analysis, it was possible to determine the best temperature for intermediate kaolinite treated the polymer without the clay mineral structure is impaired. Finally, with the diffractometer of X rays it was demonstrated the effectiveness of intercalating agent used (5M solution of potassium acetate) to expand the basal planes of kaolinite, at a rate of approximately 68% efficiency, which was considered satisfying and proves that in order to space the plates of kaolinite was reached.

Keywords: nanocomposite, intercalation agent, polymer.

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia, a busca por materiais inovadores e de alto desempenho têm acelerado nos últimos anos. Dentro deste quadro, as argilas, as quais possuem boa mobilidade superficial, têm se apresentado como materiais versáteis para uma gama de produtos, principalmente ao serem misturadas com outros materiais de grande uso industrial como os polímeros. Quando as argilas são misturadas em uma matriz polimérica, forma-se um compósito ou nanocompósito caso a carga seja nanométrica. Os compósitos são misturas de dois materiais (matriz e reforço) que deve resultar em um produto final com propriedades melhores do que seus componentes isolados. Ainda segundo Mano e Mendes (1999), compósitos são polímeros que possuem mais de um tipo de mero.

Em alguns casos, apenas a mistura não gera um compósito com boas propriedades físico-químicas finais, e pode ser necessário um pré-tratamento de um dos componentes do compósito. A caulinita, diferente dos outros argilominerais do grupo das esmectitas, não possui os planos basais expansíveis (Coelho *et al.*, 2007), o que dificulta sua dispersão pela matriz polimérica durante a mistura do mineral com o polímero no processo de extrusão. Por conseguinte, deve ser feito um tratamento do caulim com um agente de intercalação, o qual deve ser pequeno para penetrar entre os planos basais e aumentá-los, além de ter uma forte polaridade e ser capaz de se ligar aos grupos funcionais da caulinita (Chen *et al.*, 2009). Após tratada, a caulinita poderá sofrer esfoliações durante o processamento do polímero, e com isso espalhar-se de forma uniforme pela matriz polimérica, agregando propriedades ao copolímero formado.

2. OBJETIVOS

O estudo tem como objetivo principal desenvolver um método para aumentar a distância entre os planos basais da caulinita proveniente do caulim da região de Prado (BA) através de um agente de intercalação, uma solução 5M de acetato de potássio, o qual torna possível o uso da caulinita na produção de nanocompósito, pois facilita a esfoliação e dispersão da caulinita durante o processamento do polímero.

3. METODOLOGIA

Pesou-se 5kg de caulim fornecido pela Mineradora Monte Pascoal (BA) para o experimento. Iniciou-se o beneficiamento com a classificação granulométrica em peneira vibratória, com peneiras de 200# (0,075mm) e 325# (0,044mm). Após recolher

a fração menor que 44µm (alíquota de interesse), esta foi submetida a separação magnética. A separação magnética foi feita no equipamento Boxmag Rapid a 14000 Gauss. A alíquota com fração não magnética foi destinada para o teste de expansão dos planos basais da caulinita.

Para aumentar o espaçamento interplanar da caulinita, utilizou-se uma mistura de solução de acetato de potássio 5M, 500 ml com 30g de caulim. Também foi feita uma mistura em volume maior, com solução de acetato de potássio 5M, 1000 ml com 60g de caulim. Uma alíquota de 500 ml foi submetida à agitação em 40°C por 3 dias, em lavadora ultrassônica Unique, modelo USC-2850A usando apenas a função de aquecimento, e a agitação foi realizada através do agitador mecânico modelo RW 20DZM.n IKA Labor Technik a 650 rpm.

Outras duas alíquotas, uma de 500 ml e outra de 1000 ml, foram tratadas em um agitador mecânico de bancada modelo IKA KS 4000i Control. Estas amostras foram agitadas a 250 rpm e aquecidas também durante 3 dias a 40°C. A temperatura das soluções foram medidas por um termopar.

Visando melhorar a eficiência do tratamento, também foi realizado um terceiro teste com alíquota de 500 ml, no agitador mecânico de bancada por 3 dias mas a 60°C e agitação com 350 rpm. Após os tratamentos citados, cada uma dessas alíquotas foram filtradas e lavadas (com no máximo 100 mL de água deionizada) e secas em estufa a 60°C (durante um dia de secagem) ou a 40°C (durante dois dias de secagem). A secagem das amostras pode apresentar algumas dificuldades visto que a mistura tem um caráter higroscópico e facilmente torna a ficar úmida devido a alguns fatores como temperatura do ambiente e lavagem pouco eficiente da alíquota.

Com as amostras livres de umidade, foi possível desagregá-las com auxílio de um gral e pistilo e assim destiná-las as análises de caracterização, as quais indicaram através dos seus resultados se o aumento da distância entre os planos basais da caulinita, causada pela solução de acetato de potássio, foi eficiente.

A caracterização foi feita por difratometria de raios X (DRX), o qual apresenta a nova distância interplanar gerada na caulinita e, usando a equação 1 proposta por Li *et al.* (2009), consegue-se obter a eficiência de tal aumento proporcionado pelo agente de intercalação.

Razão de intercalação = $[I_{(001) \text{ complexo}} / (I_{(001) \text{ complexo}} + I_{(001) \text{ caulinita}})] * 100$ (1)

Onde “ $I_{(001) \text{ complexo}}$ ” é a área do pico referente a caulinita intercalada com a solução de acetato de potássio e “ $I_{(001) \text{ caulinita}}$ ” é a área do pico referente a caulinita.

As amostras também foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e análises termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) com o objetivo de compreender as ligações presentes na caulinita tratada e o comportamento da amostra em uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os difratogramas das amostras tratadas para efeito de comparação com a caulinita pura e não magnética. Observa-se que há o surgimento de um pico intenso em 6Å se comparado com o difratograma da caulinita pura (caulim não magnético), enquanto que o pico 001 original da caulinita tende a apresentar uma diminuição. Essas modificações indicam que o agente de intercalação de fato aumentou o espaço entre os planos basais da caulinita, e o primeiro pico nos difratogramas das amostras tratadas indicam a caulinita intercalada com o acetato de potássio. A amostra 3, tratada por 3 dias a 60°C com um volume de 500 ml de solução de acetato de

potássio, apresentou a maior razão de intercalação (67,8%), sendo assim o tratamento mais eficiente.

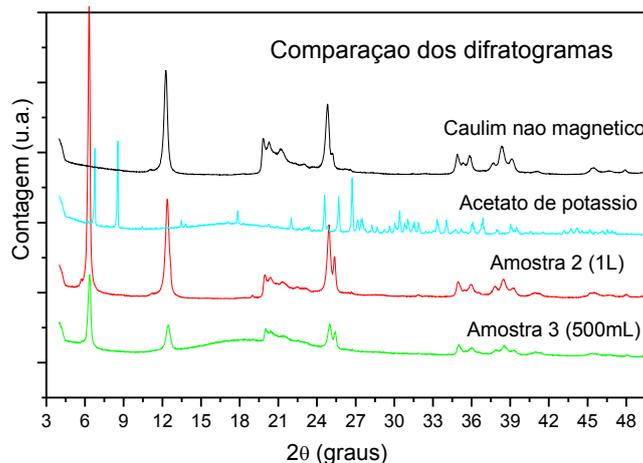


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras tratadas para efeito comparativo com a caulinita sem tratamento e não magnética.

Também foram feitas reanálises no difratograma de raios- X de amostras armazenadas em no mínimo 3 meses e no máximo 5 meses. Verificou-se que mesmo estando apenas armazenadas, as amostras continuaram reagindo, tendo suas eficiências de intercalação aumentadas significativamente. Isso pode ser consequência da existência de gotículas de água no meio, que em contato com o acetato de potássio, deram continuidade a reação. Também foi considerado que existe uma taxa de intercalação máxima enquanto as amostras estão armazenadas. O máximo de intercalação alcançado até o momento foi de, aproximadamente, 80%. Esta avaliação é importante, pois se observa que a tendência é o aumento do espaço interplanar com o tempo e assim poucas são as chances dos planos da caulinita voltarem a colapsar, o que prejudicaria sua aplicabilidade.

Segundo a análise de espectrometria no infravermelho, há ocorrência de frequências de vibração em 1418,80 e 1616,80 cm^{-1} , as quais são próximas aos picos de vibração dos movimentos simétricos e antissimétricos do íon acetato, 1408,4 e 1604 cm^{-1} (Chenget *al.*, 2010), e ainda as quatro frequências vibracionais em: 3692, 3668, 3651 e 3620 cm^{-1} (Li *et al.*, 2009), as quais identificaram a presença de caulinita na amostra a partir dos estiramentos de hidroxilas. A figura 2 abaixo mostra o espectro no infravermelho para as amostras tratadas.

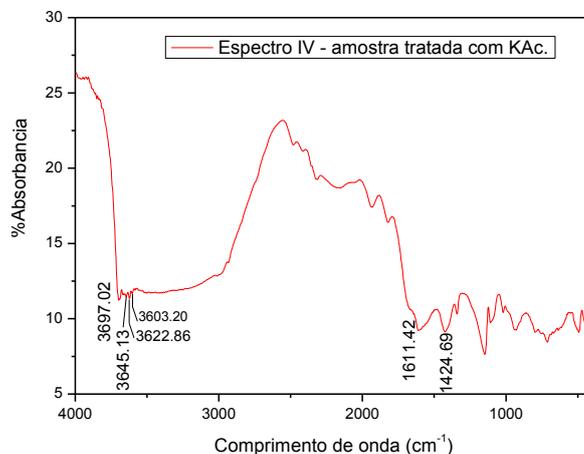


Figura 2: Espectro no infravermelho referente a uma das amostras tratadas com a solução de acetato de potássio.

As análises térmicas também apresentaram resultados relevantes, que possibilitam o uso da caulinita tratada para uma das próximas etapas, onde será realizada a intercalação da caulinita tratada com o polímero polietileno de alta densidade (PEAD) e com a poliamida-12 (PA) em extrusora com perfil de rosca Tecktril. Segundo a análise termogravimétrica e termodiferencial, a perda de água estrutural ocorre entre 400°C a 500°C. Isso assegura a integridade estrutural do mineral durante a extrusão, já que a perda de água estrutural ocorre entre temperaturas que a extrusora não irá exigir.

Como um complemento à caracterização da caulinita tratada, também foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura, na modalidade elétron retro espelhado, detector DSE, modo Z. Observou-se a formação de espaçamentos interplanares maiores em alguns pontos, o que indica a inserção do acetato de potássio entre os planos da caulinita.

5. CONCLUSÕES

Segundo os resultados obtidos, pôde ser observado que o método proposto para aumentar o espaçamento basal da caulinita é eficiente, proporcionando, inicialmente, condições para que o argilomineral tratado tenha sua difusão facilitada pela matriz polimérica. Essa conclusão foi alcançada visto que os resultados apresentados pelo difratômetro de raios X evidenciam o surgimento de um pico intenso, referente à caulinita intercalada, enquanto que o pico 001 da caulinita diminui. Além disso, a fórmula proposta por Li *et al.* (2009) mostrou que houve uma taxa de intercalação com aproximadamente 68%, sendo este resultado considerado satisfatório. Através da espectroscopia no infravermelho, ficou comprovada a existência de íon acetato na estrutura da caulinita, indicando que os íons de fato intercalaram entre os planos basais. Por conseguinte, o método proposto será utilizado até que se tenha massa suficiente de amostra para prosseguir com as próximas etapas do estudo, as quais consistem na verificação da afinidade dos polímeros com a caulinita tratada e, por fim, realizar a dispersão da nanocarga na matriz polimérica através do processo de extrusão.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CIEE a bolsa concedida e ao CETEM pelo espaço laboratorial e apoio analítico. Também agradeço por toda orientação oferecida pelos professores Luiz Carlos Bertolino, Ana Lúcia Nazareth e Christine Rabello, e a todas as outras pessoas que colaboraram com o projeto, em especial aos técnicos do SCT.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHENG, H., LIU, Q., YANG, J., ZHANG, Q., FROST, R.L. Thermal behavior and decomposition of kaolinite-potassium acetate intercalation composite. **Thermochimica Acta**, v. 503-504, p.16–20, 2010.

COELHO, A.; SANTOS, P. e SANTOS, H. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

LI, Y., SUN, D., PAN, X. e ZHANG, B. Kaolinite Intercalation Precursors. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, p. 779–786, 2009.

MANO, E. e MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. 2.ed., SP, Brasil: Editora Blücher, 1999. 191p.