

CARACTERIZAÇÃO DE DUAS ARGILAS – ATAPULGITA E SEPIOLITA – ANTES E APÓS ATIVAÇÃO ÁCIDA COM HCl.

R.N. Oliveira*, L.S. Barreto**, G.A. Soares*.

renataoliveira@poli.ufrj.br

* UFRJ, Cid. Universitária, Centro de Tecnologia, Bloco I, sala I245, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ - CEP 21941-972 – BRASIL.

** UFS, Cid. Universitária Prof. José Aloísio de Campos Av. Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze CEP 49100-000 / São Cristóvão - SE

RESUMO

Dentre os argilominerais especiais, duas argilas se destacam devido à sua grande área de superfície: atapulgita e sepiolita. Contudo, por serem argilas naturais, ao serem retiradas do sítio de formação, seus canais estruturais podem estar preenchidos por impurezas. Para limpeza dos canais é realizado um processo denominado ativação ácida. O presente trabalho objetivou ativar amostras das duas argilas com solução 3 e 5M de HCl com agitada com ultrassom por 1 hora. A caracterização das argilas antes e após processamento foi realizada por MEV/EDS, DRX e medida de área superficial pelo método BET. Os tratamentos realizados se mostraram muito agressivos, em especial o que empregou 5M HCl, resultando na lixiviação parcial das argilas.

Palavras chave: atapulgita, ativação, sepiolita.

INTRODUÇÃO

Dentre os cerca de quarenta argilominerais existentes, alguns apresentam características especiais, como as argilas fibrosas, constituídas por Paligorsquita e Sepiolita⁽¹⁾. Embora Paligorsquita seja o termo determinado pelo Comitê Internacional de Nomenclatura como preferível para essa argila, o comércio e alguns produtores continuam a utilizar o termo Atapulgita⁽²⁾. Nesse trabalho utilizaremos o segundo termo.

Atapulgita e Sepiolita são argilas que apresentam morfologia fibrosa com estrutura cristalina 2:1, a qual consiste de duas camadas de tetraedros de sílica periodicamente invertidos ligadas por camada octaédrica. Cada camada tetraédrica apresenta inversão de 180° a cada seqüência de quatro ou seis tetraedros de SiO₄. Essa estrutura leva a formação de canais que se estendem por toda direção longitudinal da fibra⁽²⁻⁴⁾.

Dentre as principais diferenças entre as argilas fibrosas, estão: a composição química e o comprimento dos canais. Atapulgita é um silicato de magnésio hidratado com fórmula química $R_5Si_8O_{20}(OH_2)(OH)_4 \cdot 4H_2O$, onde R é o cátion octaédrico (normalmente Mg^{2+} com substituição parcial por Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+}) e a seção reta de seu canal apresenta dimensões de 0,37 x 0,64 nm. Sepiolita é também um silicato de magnésio hidratado, contudo, seu cátion octaédrico é o Mg^{2+} . Sua fórmula química é $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ e a seção reta de seus canais apresenta dimensões de 0,37 x 1,06 nm^(3,5-8).

Esses argilominerais, por serem naturais, podem não apenas ter agregados como carbonatos, quartzo, mica, esmectitas e feldspatos, mas também, impurezas nos canais estruturais. A retirada dos demais minerais é importante em função da aplicação desejada e pode ocorrer por processos físicos simples, tais como a sedimentação. A limpeza dos canais é realizada através de processo denominado ativação ácida^(4,9).

Ativação ácida é um processo que utiliza ácidos fortes, como HCl e H_2SO_4 que dissolvem sais solúveis reduzindo teores de magnésio, ferro e alumínio na argila e leva à remoção de impurezas, como carbonatos. Sendo, geralmente empregada a temperaturas acima da ambiente, é possível conjugar concentração da solução, tempo e temperatura para se obter a limpeza dos canais. Esse tratamento resulta no aumento da área superficial e, como consequência, pode-se obter elevada capacidade de adsorção de diferentes substâncias^(4,7,10).

O intuito do presente trabalho foi ativar duas argilas fibrosas pela exposição das mesmas a soluções de HCl, sob agitação com ultrassom.

MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas utilizadas são oriundas da região de Guadalupe, Piauí (Atapulgita) e de diferentes sítios da Espanha (Sepiolita). Para a Atapulgita foi necessário um procedimento anterior para retirada do quartzo presente na amostra. Para tal, utilizou-se o processo de decantação. Aproximadamente 1g de argila foi dispersa em 90 ml de água destilada e, tão logo se formou um depósito visível no fundo do becker, a fração fina foi retirada com auxílio de pipeta e seca em estufa a 100°C.

Com base na literatura^(7,10,12) foi escolhido o ácido clorídrico em concentrações 3M e 5M HCl. Foram imersas 0,3g de cada argila em 50ml de cada

solução sob agitação ultra-sônica durante 1h à temperatura ambiente. Após a ativação, as dispersões foram filtradas com água destilada até que não houvesse traços significativos de HCl e secas em estufa a 40°C por aproximadamente 15h. O material seco foi desagregado em almofariz.

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com detector de EDS, JEOL JSM 6460-LV foi usado para caracterização morfológica e química (qualitativa). A identificação da composição das argilas foi executada num difratômetro de raios-X SHIMADZU vertical configuração theta-2theta, modelo XRD 6000, geometria Bragg-Brentano, com raio goniométrico de 185 mm, com radiação Cu $k\alpha$ a 30kV/30mA. A variação na área superficial das amostras foi acompanhada pela medida de área BET em equipamento ASAP 2020.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as imagens de MEV para a argila Atapulgita como recebida e após tratamento ácido com solução 3M e 5M HCl. A Atapulgita apresenta morfologia fibrosa, contudo, é possível observar uma diminuição gradativa do diâmetro das fibras com o aumento da concentração da solução.

O EDS da Atapulgita como recebida (Figura 2a) mostrou a presença de elementos constituintes dessa argila (Si, O, Mg, Al, Fe) e de impurezas como K e Fe, em pequenas concentrações. Com o tratamento ácido (Figuras 2b e 2c) houve tendência de redução do pico referente ao Mg e aumento da intensidade do pico de Al, especialmente com o tratamento mais severo. Provavelmente, a solução ácida mais concentrada (5M HCl) promoveu a remoção dos íons octaédricos Mg^{2+} /lixiviação da argila. A redução da seção reta das fibras, observada na Figura 1c, sugere ataque ácido de fora para dentro das fibras.

A partir do difratograma da Atapulgita como recebida (Figura 3a), atribuiu-se a ficha JCPDS 31-0783. Contudo, o segundo pico mais intenso do difratograma era referente à fase quartzo ($2\theta \approx 26,65^\circ$). Foi realizado tratamento de decantação, onde a fração fina retirada apresentou redução considerável do quartzo.

A redução de quartzo é importante em diversas aplicações, como no caso de uso da Atapulgita como adsorvente intestinal, quando o teor máximo de quartzo não pode ser superior a 2%⁽⁷⁾. Nos difratogramas das amostras após tratamento ácido (Figura 3b), houve redução da intensidade e alargamento dos picos, além do

aumento relativo da intensidade do pico referente ao quartzo. O aumento gradativo do pico do quartzo com a agressividade do tratamento e o alargamento dos picos nos difratogramas sugere amorfização da argila e dissolução parcial da mesma, liberando SiO_2 .

A análise de BET da amostra como recebida resultou em $163\text{m}^2/\text{g}$. Após tratamento em solução 3M HCl, houve uma redução de área para $101\text{m}^2/\text{g}$ e com o tratamento mais severo (5M HCl), a redução foi um pouco maior, atingindo-se a área de $99\text{m}^2/\text{g}$. A redução de área superficial corrobora a afirmação de dissolução gradual da argila com o aumento da concentração da solução.

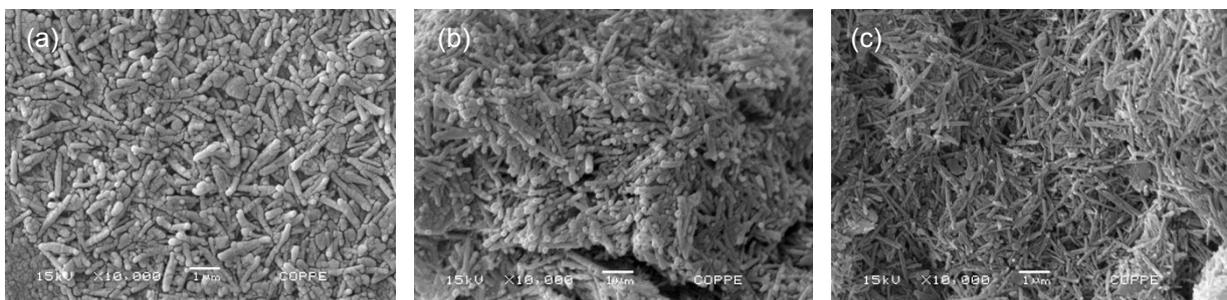


Figura 1 - MEV da Atapulgita. (a) Como recebida, (B) 3M HCl, (c) 5M HCl.

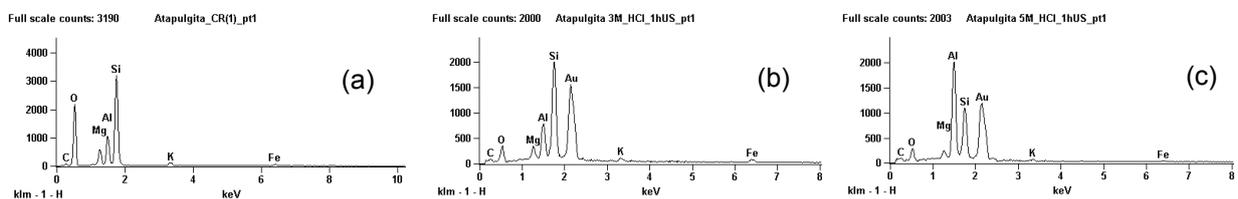


Figura 2 – EDS da Atapulgita. (a) Como recebida, (B) 3M HCl, (c) 5M HCl.

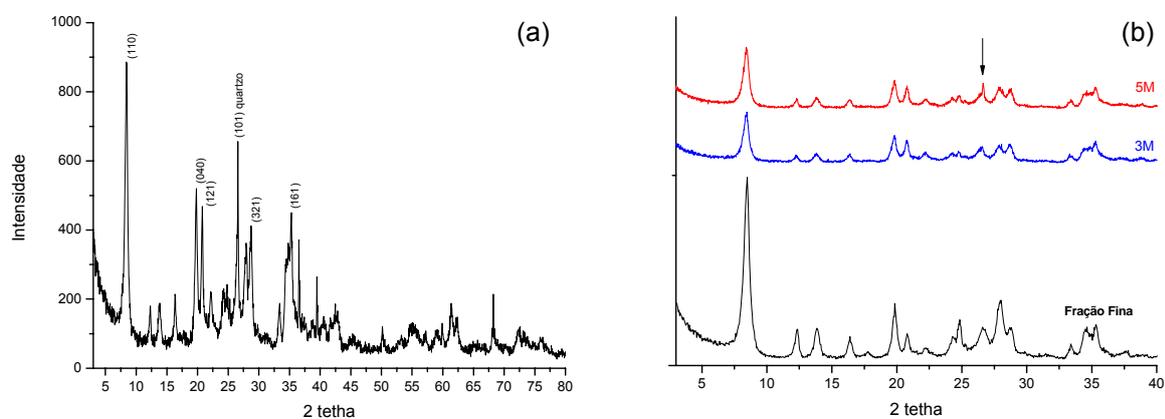


Figura 3 – Difratogramas da Atapulgita. (a) Como recebida, (b) fração fina, 3M HCl e 5M HCl.

As imagens de microscopia da Sepiolita como recebida e após tratamento com solução ácida 3M e 5M HCl mostradas na Figura 4, apresentaram inicialmente morfologia fibrosa perdendo esse aspecto com a crescente agressividade da solução. Após imersão na solução 5M HCl, as fibras se apresentam curtas, fruto da fragmentação das mesmas.

O espectro de EDS, Figura 5, referente à argila não tratada apresentou os elementos constituintes da Sepiolita (Si, O, Mg e Al). As amostras de Sepiolita tratadas nas condições experimentais empregadas para a Atapulgita, apresentaram gradual redução de magnésio e silício conforme a solução ácida se tornava mais concentrada.

O difratograma de Raios X da argila como recebida apresentou como fase majoritária a Sepiolita (ficha JCPDS 13-0595), Figura 6a. Após tratamento ácido com soluções da HCl, observa-se gradual redução de intensidade e alargamento dos picos (Figura 6), conseqüência da lixiviação da argila.

A análise de área BET mostrou que a argila como recebida apresentava área superficial igual a $161\text{m}^2/\text{g}$, enquanto que, as argilas tratadas em solução 3M e 5M HCl apresentaram áreas de $325\text{m}^2/\text{g}$ e $341\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente.

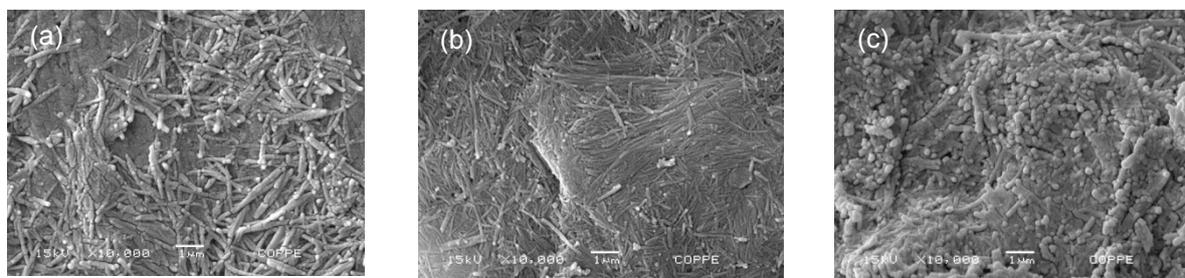


Figura 4 - MEV da Sepiolita. (a) Como recebida, (B) 3M HCl, (c) 5M HCl.

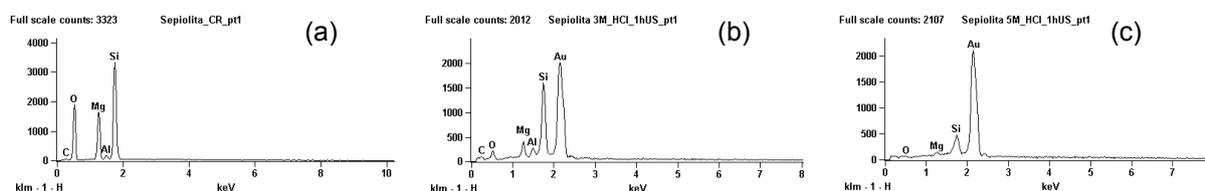


Figura 5 – EDS da Sepiolita. (a) Como recebida, (B) 3M HCl, (c) 5M HCl.

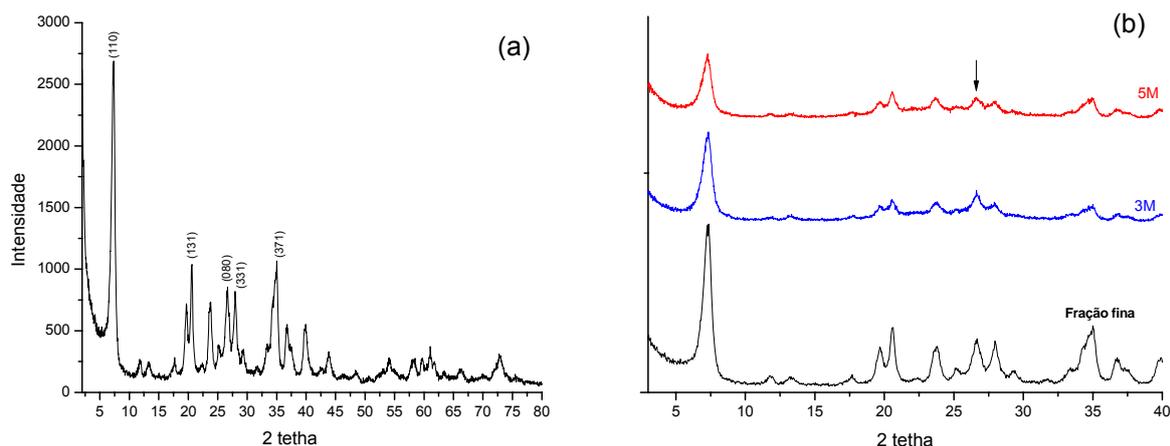


Figura 6 – Difractogramas da Sepiolita. (a) Como recebida, (b) fração fina, 3M HCl e 5M HCl.

A amostra de Sepiolita tratada com solução ácida menos agressiva apresentou área superficial significativamente maior ($325 \text{ m}^2/\text{g}$) em relação à argila como recebida ($161 \text{ m}^2/\text{g}$) e a morfologia permaneceu fibrosa, embora pareça ter havido lixiviação parcial do magnésio.

Já para a Sepiolita tratada em solução ácida mais agressiva (5M HCl) o ganho de área em relação à argila tratada em 3M HCl não foi significativo. Houve quase que total redução do Mg^{2+} e redução considerável de silício, indicando maior lixiviação da argila.

CONCLUSÕES

Os tratamentos ácidos nas concentrações empregadas levaram à lixiviação das argilas, removendo magnésio e outros íons presentes. Essa dissolução parcial da argila foi mais efetiva com a concentração de ácido mais elevada. O prosseguimento do trabalho se dará com uso de soluções ácidas menos concentradas e sob tempos mais curtos de ativação.

AGRADECIMENTOS

Os autores ao CNPq, a CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro e ao NUCAT/PEQ/COPPE pelas análises de BET.

REFERÊNCIAS

- (1) COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S. “Argilas Especiais: o que são, caracterização e propriedades”, *Química Nova*, vol. 30, n° 1, pp. 146-152, 2007.
- (2) MURRAY, H. H. “Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview”, *Applied Clay Science*, vol. 17, pp. 207-221, 2000.
- (3) FROST, R. L., LOCOS, O. B., RUAN, H., KLOPROGGE, J. T. “Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites”, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 27, pp. 1-13, 2001.
- (4) LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C., CERESO, P. “Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products”, *Applied Clay Science*, vol. 36, pp. 51–63, 2007.
- (5) BALTAR, C. A. M., LUZ, A.B., OLIVEIRA, C. H., BALTAR, L. M. “CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DE ATAPULGITAS DO PIAUÍ”. Em: Luz, A.B.; Baltar, C.A.M.; Oliveria, C.H.; Baltar, L.M. *Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo*, 1 ed, capítulo 5, Rio de Janeiro, CETEM, 2003.
- (6) CERESO, P., IBORRA, C.V., LOPEZ-GALINDO, A., FERRARI, F., CARAMELLA, C. “Use of water uptake and capillary suction time measures for evaluation of the anti-diarrhoeic properties of fibrous clays”, *Applied Clay Science*, vol. 20, pp. 81–86, 2001.
- (7) NETO, J. P., ALMEIDA, S. L. M., CARVALHO, R. M. “Atapulgita do Piauí para Indústria Farmacêutica”. Em: *Tecnologia Mineral*, vol. 64, *Série Tecnologia Mineral*, pp. 1-22, CETEM, 1993.
- (8) SANTOS, P. S. *TECNOLOGIA DE ARGILAS aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1975.
- (9) ANNABI-BERGAYA, F. “Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.107, pp. 141–148, Jun 2007.
- (10) CHEN, H., ZHAO, Y., WANG, A. “Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, pp. 346-354, 2007.

- (11) BARRIOS, M. S., GONZALEZ, L.V. F., RODRIGUEZ, M.A.V., POZAS, J. M. M. "Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties", *Applied Clay Science*, Vol. 10, pp. 247 – 258, 1995.

CHARACTERIZATION OF TWO CLAYS – ATTAPULGITE AND SEPIOLITE –
BEFORE AND AFTER ACID ACTIVATION.

ABSTRACT

Among the special clays, two of them are distinguished by their large surface area: attapulgite and sepiolite. Although, being natural clays, when they are removed from the formation sites, their structural channels may be filled of impurities. The process done to clean these channels is called acid activation. The present work aim to treated samples from both clays by using 3M and 5M HCl solution under ultrasonic waves for 1 hour. The characterization of the clays before and after activation was carried out by SEM/EDS, XRD and surface area measure by method BET. The acid treatments employed were too aggressive, in special that with 5M HCl solution, which results in partial lixiviation of these clays.

Key words: activation, attapulgite, sepiolite.