

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ATAPULGITA ORGANOFÍLICA DO ESTADO DO PIAUÍ

L. C dos Santos Silva (1); T. S. Alves (1); R. Barbosa (1)
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella (UFPI)
Centro de Tecnologia - Bairro Ininga - CEP: 64049-550
Teresina – PI
tsaeng3@yahoo.com.br

RESUMO

A atapulgita é um argilomineral tipicamente fibroso. Possui uma área superficial em torno de 125 a 210 m²/g, capacidade de troca catiônica de 20 a 30 miliequivalentes por 100g de argila, alta capacidade de sorção, considerável poder descorante, inércia química e manutenção das propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos. O objetivo deste trabalho foi realizar a modificação química da atapulgita originária do Estado do Piauí, para aplicações em nanocompósitos poliméricos. A composição química da argila sem modificação foi determinada por Fluorescência de raios-X. A argila natural e organofílica foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e inchamento de Foster. Os resultados obtidos indicaram a presença de grupos característicos do sal na argila, alteração em sua composição química, evidenciando que a modificação química na argila foi eficiente, podendo a mesma ser aplicada na preparação de nanocompósitos poliméricos.

Palavras-chave: *Atapulgita, Sais Quaternários de Amônio, Organofílica.*

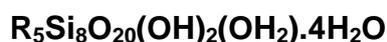
INTRODUÇÃO

Atapulgita é encontrada em grande quantidade apenas em áreas restritas. Os maiores produtores são a Flórida e Geórgia nos Estados Unidos, seguido

do Senegal, Espanha, Austrália e África do Sul. No Brasil a argila é encontrada em Nova Guadalupe no Estado do Piauí ⁽¹⁾

Esse argilomineral tem aplicações em diversas áreas: fluido de perfuração, descoramento de óleos vegetais, animais e minerais, absorvente de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos, indústria farmacêutica, aditivo de alimentação animal, indústria de cimento e carga em polímeros ⁽¹⁻²⁾. A diversidade de usos dessa argila é devida à sua alta superfície específica e da grande capacidade de sorção e considerável poder descorante ⁽³⁾.

A atapulgita possui a seguinte fórmula química:



Onde o R é o cátion octaédrico da camada 2:1 ⁽⁴⁾. Que pode ser substituído por magnésio, alumínio e/ou ferro ⁽⁵⁻⁶⁾. A atapulgita é constituída por camadas de tetraedros de SiO₂ ordenados de forma hexagonal condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes. Assim resultando uma morfologia fibrosa. Devido à sua estrutura fibrosa a atapulgita não expande na presença de água, como ocorre em estruturas lamelares ⁽⁷⁻⁸⁾.

Por causa de sua estrutura morfológica, a atapulgita recebe uma atenção especial, com referência a adsorção de partículas orgânicas em sua superfície. No entanto existem poucas informações a respeito de seu uso em nanocompósitos ⁽⁹⁾.

Neste trabalho a argila atapulgita foi caracterizada por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e inchamento de Foster.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A argila utilizada nesse estudo foi a Atapulgita de nome comercial Sander Clean, proveniente da região de Nova Guadalupe, PI, fornecida pela AMOPIL.

O sal de amônio utilizado foi o Cloreto de alquiltrimetilamônio, de nome comercial ARQUAD 16 50-E, de massa molar 319,5g/mol, líquido a temperatura ambiente e fabricado pela AkzoNobel Surface Chemistry.

Organofilização da argila

Foram preparadas dispersões contendo 400 ml de água destilada e 16g de argila. A argila foi adicionada gradualmente com agitação mecânica ininterrupta e após a adição de toda a argila a agitação é mantida por 20 minutos. Em seguida, é adicionada uma solução de água destilada e do sal quaternário de amônio. A agitação é mantida por mais 20 minutos. Após este período, o sistema permaneceu em repouso por 24h na temperatura ambiente e em seguida foi filtrado com água destilada e seco a 60°C durante 48h em estufa. Por fim, foi realizada a desagregação dos aglomerados com auxílio de um almofariz e o peneiramento em peneira ABNT n° 200 ($<74 \mu\text{m}$)⁽¹⁰⁾.

Análise Química por Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. A análise química da argila sem modificação e foi realizada por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de Hélio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da marca SHIMADZU pertencente ao Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG.

Difração de Raios-X (DRX)

A medição dos parâmetros cristalinos da Atapulgita natural e organofílica foram realizadas através da Difração de raios-X. Foi utilizado o difratômetro da marca Shimadzu operando na faixa angular (2θ) entre 1,5° a 60° utilizando $\text{CuK}\alpha$ como radiação incidente. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG.

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das argilas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca Perkin Elmer modelo FT-400 e com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Inchamento de Foster

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila atapulgita natural e organofílica em 50mL do solvente contido em proveta de 100mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina e óleo diesel comerciais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de raios X

Na Tabela 1 apresenta a composição química da argila atapulgita sem modificação química.

Tabela 1 - Composição química da argila

Composição (%)	Atapulgita
SiO ₂	60, 735
Al ₂ O ₃	21, 025
Fe ₂ O ₃	8, 110
MgO	5, 084

K ₂ O	3, 121
TiO ₂	0, 905
BaO	0, 299
MnO	0, 239
CaO	0, 230
SO ₃	0, 115
ZnO	0, 033
Rb ₂ O	0, 030
ZrO ₂	0, 026

A análise química da argila revela uma quantidade elevada de óxidos de silício e alumínio, além de 8% de óxido de ferro e 5% de óxido de magnésio, indicando como estes os seus componentes principais. Teores inferiores a 2% de foram observados para outros óxidos. Verifica-se que a argila apresenta composição característica de atapulgita oriunda do estado do Piauí.

Difração de raios-X

Amostras de atapulgita natural e de atapulgita modificada com o sal Cloreto de alquiltrimetilamônio foram caracterizadas por técnicas de DRX para observação de possíveis modificações em sua estrutura cristalina em função da organofílicação. Os difratogramas de raios - X da atapulgita natural e da atapulgita modificada são representados na Figura 1.

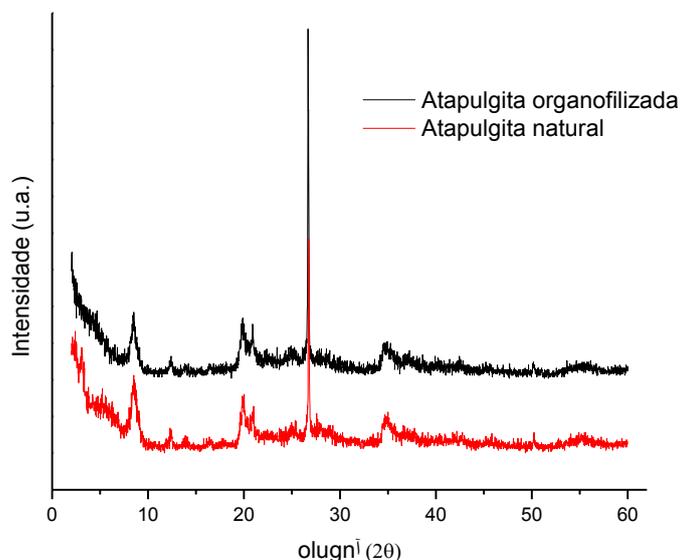


Figura 1 - Difratomogramas de raios X da atapulgita natural e da atapulgita modificada.

Um pico de difração típico da atapulgita ocorre a $8,4^\circ$ e é atribuído à difração primária do plano da face do cristal (110) ⁽⁶⁾. Através da análise observa-se que a atapulgita modificada exibe picos proeminentes na mesma região da atapulgita natural. Pode-se observar que não houve alteração na estrutura cristalina da atapulgita com a modificação organofílica da argila.

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra de argila natural em comparação com a argila modificada com o sal quaternário de amônio. Observa-se a banda a 977 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional Si-O ⁽¹¹⁻¹²⁾. A banda 1645 cm^{-1} é referente à água coordenada ao Mg ⁽¹²⁾, a banda a 3539 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional da água zeólita ⁽¹¹⁾ e a banda a 3621 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional da hidroxila (OH) ⁽¹²⁾. Observa-se o surgimento de bandas em 2854 e 2924 cm^{-1} no espectro da atapulgita modificada, devido à oscilação da ligação C-H ⁽¹¹⁾, comprovando a modificação organofílica da argila.

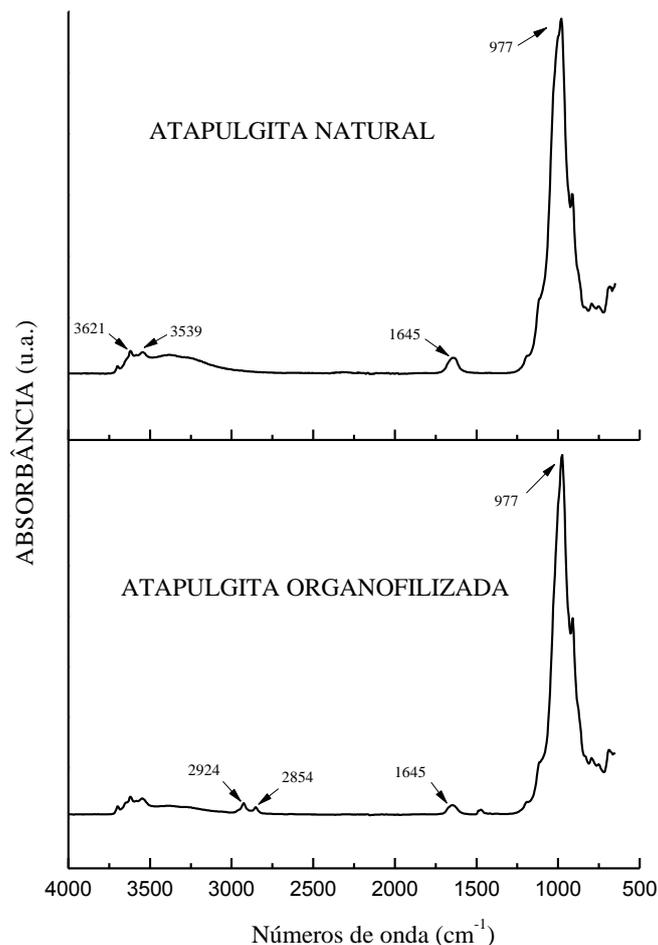


Figura 2- Espectos de FTIR da argila atapulgita natural e da atapulgita modificada

Inchamento de Foster

Os resultados referentes ao teste de inchamento de Foster utilizando a atapulgita natural e organofilizada como adsorvente, nos solventes orgânicos gasolina e diesel são apresentados na Tabela 2.

A argila natural não apresentou modificação de volume com agitação, quando imersa em gasolina e diesel por 24h. No entanto, a após o processo de organofilização a argila apresentou uma pequena variação de volume com os solventes utilizados.

Tabela 2 – Resultados numéricos obtidos para o teste de Inchamento de Foster utilizando a argila natural e organofílica em solventes orgânicos.

	Gasolina	Diesel
Atapulgita Natural (mL/g)	≈ 0	≈ 0
Atapulgita Organofílica (mL/g)	0,7	0,5

CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho pode-se concluir que: a) através da análise de difração de raios- X que não houve alteração na estrutura cristalina da atapulgita com a modificação organofílica da argila; b) Os resultados de FTIR e do inchamento de Foster comprovaram a modificação organofílica utilizando o sal Cloreto de alquiltrimetilamônio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica, à AMOPIL pelo fornecimento da argila Sander Clean, ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina e ao Laboratório de Solos do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Piauí.

REFERÊNCIAS

1. COELHO, A.; SANTOS, P. Argilas especiais: o que são, caracterização e Propriedades. **Química Nova**. v. 30, p. 146-152, 2004.
2. LUZ, A.;ALMEIDA, S. **Atapulgita e sepiolita**. CETEM, p.201-215, 2005.
3. OLIVEIRA, C. **Caracterização tecnológica de atapulgitas do Piauí**. CETEM, v. 1, p. 49-56, 2004.
4. SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1989.
5. PAN, H.; CHEN, D.; Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3766-3772, 2007

6. PAN, B.; et al. A study on attapulgite reinforced PA6 composites. **Polymer Testing**. v. 25, p. 384-391, 2006.
7. HADEN, W. *Attapulgite: Properties and Uses*. In "Proceedings of the 10th National Conference on Clays and Clay Minerals," E. Ingerson, Ed., p. 284, Pergamon Press, New York, 1963.
8. HADEN, W.; SCHWINT, I. Attapulgite: its properties and applications. **Industrial Engineering Chemistry**, 59 (9), 58-69, 1967.
9. WANG, L.; SHENG, J. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 6243-6249, 2005.
10. BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno** / Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.
11. SHEN, L.; et al. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgite nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**. v. 46, p. 5758-5766, 2005.
12. FROST, R.; MENDELOVICI, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 294, p. 47-52, 2006.

CHARACTERIZATION OF ORGANOPHILIC ATTAPULGITE CLAY FROM STATE OF PIAUÍ

ABSTRACT

The attapulgite is mineral clay typically fibrous. It owns a superficial area around 125 to 210 m²/g, cationics transfer capacity from 20 to 30 mill equivalents per 100g of clay, high capacity of sorption, considerable decolourizer capacity, chemical inertia and maintenance of thixotropics properties in the presence of electrolytes. The objective of this work was to perform the chemical modification of attapulgite original from state of PiauÍ - Brazil, for applications in polymeric nanocomposites. The chemical composition of clay without modification was determined by X-Ray Diffraction. The natural clay and organophilized one were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), by Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR), and Foster's swelling. The obtained results indicated the presence of characteristics groups of the salt in the clay, alteration in its chemical composition, evidencing that the chemical modification in the clay was

efficient, could the same be applied in preparation of polymeric nanocomposites.

Key-words: Attapulgite, Quaternary Salts of Ammonium, Organophylic.