

ATAPULGITA ORGANOFILIZADA: APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

*Marília Evelyn Rodrigues Oliveira (Bolsista de Iniciação Científica Voluntária – ICV),
Profa. Dra. Mônica Felts de La Roca Soares (Co-orientadora, UFPI) e Profa. Dra.
Cleide Maria da Silva Leite (Orientadora Depto. de Química – UFPI).*

1. INTRODUÇÃO

As argilas são de grande importância na agricultura, mecânica dos solos, em indústrias de petróleo, borracha, plásticos, papel, papelão e cerâmica (cerâmicas vermelhas e brancas). Possuem aplicações como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais, pós dentífricos, diluentes primários e secundários de inseticidas e pesticidas, na fabricação de cimentos, na fabricação de produtos farmacêuticos, dentre outros usos (SANTOS 1989). Os diferentes argilominerais são classificados em grupos de acordo com semelhanças presentes na sua composição química e na sua estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. A Atapulgita, argilomineral de hábito fibroso, é um fíossilicato 2:1 que apresenta folhas octaédricas contínuas em apenas uma dimensão e folhas tetraédricas também divididas em forma de fita por inversão, com os oxigênios apicais apontando alternadamente para cima e para baixo, em fitas adjacentes, mas ainda ligadas, resultando numa estrutura porosa cujos canais contêm cátions trocáveis e moléculas de água. Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas em Organofílicas. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica. Os nanocompósitos são definidos como compósitos tendo mais que uma fase sólida reforçada por cargas (partículas) contendo pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm. Os nanocompósitos consistindo de polímeros e uma pequena quantidade de argila (modificada ou não) geralmente apresentam melhorias extraordinárias nas propriedades mecânicas e físicas (LILIANE, 2010); se o polímero utilizado for condutor, poderá assim se obter carga condutora em uma matriz inorgânica (LIRA, 2006). A polianilina (PANI) e o poli(álcool vinílico) ou PVAL polímero condutor e estrutural, respectivamente foram utilizados neste trabalho para a preparação das blendas de PANI/PVAL para serem intercalados na matriz inorgânica, no caso a argila. Esse trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de nanocompósitos de PANI/PVAL/Argila modificando a atapulgita ao inserir moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas da argila, com o processo de organofilização utilizando sais quaternários de amônio, assim como a obtenção e caracterização de nanocompósitos em diferentes proporções e em seguida caracterizar as amostras de argila natural e organofilizadas e também os nanocompósitos de PANI/PVAL/Argila usando a técnica de análise térmica DSC, caracterização estrutural por DRX, FTIR, MEV, EDXRF e espectroscopia de Impedância Elétrica – (AC).

2. METODOLOGIA

A argila Atapulgita (ATPG) utilizada neste trabalho foi coletada na região de Guadalupe-PI. Para a preparação da Atapulgita Organofílica utilizaram-se tanto o sal quartenário Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) como o Cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC). Para a obtenção da argila Organofílica utilizando o CTAB e CTAC preparou-se soluções argila/CTAB e argila/CTAC contendo 1600 mL de água destilada para 32 g de argila e deixados sob agitação mecânica a quente por 20 min, feito isso os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado a vácuo e secados em estufa a 60° C, por 24 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados os quais foram passados em peneira nº 200 ($\varphi = 0,074$ mm) para posterior caracterização. Na síntese química da PANI, onde a anilina foi tratada através de uma destilação fracionada, para purificação do reagente após o processo de purificação, foram misturadas à solução de H_2SO_4 0,5 mol/L. Em seguida, uma solução aquosa de $(NH_4)_2S_2O_8$, foi adicionada solução de H_2SO_4 deixando-se reagir por 24 h, obtendo-se ao final o sal de esmeraldina. A base de esmeraldina foi obtida misturando-se o sal de esmeraldina a uma solução de NH_4OH 0,1 mol/L, sob constante agitação. Por fim obteve-se um pó azul, seco na estufa a 60 °C durante 4 horas (base de esmeraldina). A solução foi filtrada, lavada e seca para a obtenção do pó de PANI desdopada. A obtenção dos nanocompósitos de PANI/PVAL/ATPG, natural e modificada ocorre à combinação da Argila diretamente com a solução de PANI/PVAL. A técnica utilizada para a preparação dos filmes poliméricos foi “casting”, que consiste em espalhar a solução polimérica sobre lâminas de BK-7 com o auxílio de uma pipeta. A caracterização das amostras de argila natural e organofilizadas e dos nanocompósitos de PANI/PVAL/ATAPULGITA foi feita usando técnicas como DSC, DRX, FTIR, MEV, EDXRF e espectroscopia de Impedância Elétrica – (AC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras de ATPG natural e modificada com CTAB e CTAC caracterizadas pela técnica de DRX observou-se o pico de difração típico da ATPG ocorre a $2\theta = 8,5^\circ$ e é atribuído à difração primária do plano da face do cristal (110). Observa-se que a Atapulgita modificada exibe picos proeminentes na mesma região da Atapulgita natural. No DRX da PANI, observa-se a presença do pico centrado em $2\theta = 19^\circ$ que indica a cristalinidade do polímero condutor. Observa-se que para os compósitos de PANIPVALATPG exibem picos proeminentes na mesma região da PANI, portanto quanto à estrutura cristalina do polímero não foram observadas modificações devido à adição da argila observa-se também picos distintos em $2\theta = 26^\circ$ e 30° sugerindo um aumento na distancia basal. A análise por EDXFR determinou qualitativamente os elementos Br e Cl, que são os que diferenciam na organofilização da atapulgita. . No espectro de FTIR observam-se as bandas em 2851 e 2924 cm^{-1} que aparecem nos espectros dos compósitos PANIPVALATPG-CTAB e PANIPVALATPG-CTAC, devido às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 e em 1471 cm^{-1} às vibrações de flexão dos grupos CH_3 comprovando a interação da atapulgita organofílica com a blenda polimérica. As curvas DSC para as blendas PANI/PVAL 50%/50%, 25/ 75 e 75/25, apresentam picos endotérmicos nas faixas de temperatura de 50 °C a 350 °C, com relativo aumento no

fluxo de calor devido ao processo de decomposição do PVAL. As curvas DSC para as blendas de PANI/PVAL 50% apresentou pico endotérmico na faixa de 150 °C a 300 °C e um pico intenso em 250 °C com entalpia associada de 53,93 J/g. As curvas de DSC para PANI/PVAL/ATPG fica evidenciado que a presença da argila afeta o grau de cristalinidade da blenda PANIPVAL, deixando o pico endotérmico com um máximo em torno de 80 °C mais largo. Com o aumento do teor de argila organofílica o ponto de fusão do compósito diminui quando comparado com a blenda de PANIPVAL 50%. Nas micrografias de MEV PANI/PVAL/ATPG pode-se observar a presença de alguns aglomerados de argila, entretanto, não dá para mencionar se houve ou não intercalação e boa dispersão, ou seja, a formação de nanocompósito propriamente dito. Nos espectros de Impedância para os compósitos de PANIPVALATPG natural e modificada nas suas devidas proporções apresentaram uma boa e elevada resistividade variando em torno de 10^5 a 10^7 ordens de grandeza, quando comparadas a impedância dos compósitos dopados com H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ que se notou claramente um decréscimo iniciando em 10^4 a 10^1 a ordem de grandeza.

4. CONCLUSÃO

Argilas Organofílicas foram obtidas com a intercalação de dois tipos de sais quaternários de amônio entre as camadas da argila comprovando a modificação Organofílica da argila utilizando CTAB e CTAC. Também foram obtidos, os nanocompósitos PANI/PVAL/ATPG, pelo método de intercalação via solução. Os resultados mostraram a presença dos grupos característicos dos sais na argila e a intercalação destes entre as camadas da argila, a partir das técnicas de FTIR e DRX, respectivamente. A partir das micrografias obtidas pela técnica de MEV, a incorporação de 3% de Atapulgita modificada nas blendas poliméricas PANI/PVAL levou à formação de aglomerados grandes, sendo observada a distribuição com orientação aleatória. Os espectros de impedância dos filmes de PANI e das blendas dopadas apresentaram uma diminuição da resistividade à medida que a quantidade de PANI nas blendas aumentava. Já para os compósitos de PANIPVALATPG natural e modificada observou-se um aumento na resistividade com o aumento do teor de argila incorporada na blenda além de se observar os processos de condução pelo Diagrama de Argand.

5. REFERÊNCIAS

- BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D. de, MELO, T. J. A. de. . Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, v. 52 p. 264-268, 2006.
- LILIANE, C. A. S. Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita. Dissertação de mestrado. Universidade federal de sergipe, são cristóvão, 2010.
- LIRA, L.F.B de. Nanocompósito de montmorilonita/polipirrol: Preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis. Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife, 2006.

Palavras Chave: Argila. Atapulgita Organofílica. Nanocompósitos.