

FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL HALOISITA PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL*

Érika Aline dos Santos¹
Angela Ferreira de Mello²

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a síntese de materiais híbridos nanoestruturados à partir da funcionalização do argilomineral haloisita com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) para aplicação em processos de adsorção. A rota de modificação baseou-se na acidificação e posterior reação química entre as hidroxilas superficiais da haloisita e os grupos hidrolisáveis de APTES na presença de tolueno sob refluxo. Haloisita em sua forma natural e modificada foi caracterizada por análise termogravimétrica (TG), área superficial específica (BET), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX). A quantidade de APTES enxertado, calculado através da análise termogravimétrica foi de 7,32% para a amostra funcionalizada previamente acidificada e 6,50% para a amostra funcionalizada sem pré tratamento ácido. A área superficial das amostras diminuiu com a funcionalização. As amostras funcionalizadas exibiram novas bandas características de grupos de APTES no espectro obtido por FTIR confirmando a ocorrência da funcionalização do organossilano na haloisita. A análise de DRX indicou que a estrutura original não foi alterada após a funcionalização.

Palavras-chave: Haloisita, Funcionalização, APTES, Adsorção.

FUNCTIONALIZATION AND CHARACTERIZATION OF CLAY MINERAL HALLOYSITE FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION

Abstract

The present work was aimed at synthesizing nanostructured hybrid materials derived from the functionalization of halloysite clay with ligand (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) for application in adsorption processes. The modification routes were based on the acidification and subsequent grafting reaction between hydroxyl groups present on clay surface and the hydrolyzable alkoxy group of the APTES in dry toluene under reflux. Halloysite in their natural form and after structural modification were characterized by thermal analysis (TG), specific surface area (BET method), infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The amount of grafted APTES, calculated through thermogravimetric analyses was of 7,32% for functionalized and acidified sample and 6,50% for functionalized simple. The specific surface areas of clay samples decreased upon grafting. Functionalized samples exhibit some new FTIR peaks of the groups of APTES confirm the occurrence of the functionalized organosilane in the clay structure. The XRD results showed that the functionalization process did not affect the crystallographic structure of the halloysite.

Keywords: Halloysite, Functionalization, APTES, Adsorption.

¹ Engenheira Química, mestranda em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

² Engenheira Química, doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, professora, Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os sérios problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com corantes no solo, rios e mares, em conjunto com as leis ambientais cada vez mais rigorosas, têm estimulado pesquisas que visem o desenvolvimento de materiais e métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de efluentes líquidos e resíduos em geral [1].

Precipitação, coagulação, separação por membrana, fotodegradação, troca iônica, oxidação e adsorção são técnicas extensivamente exploradas para o tratamento de efluentes contaminados com corantes. Dentre esses métodos, a adsorção tem tornado atraente devido a sua alta eficiência e baixo custo. O carvão ativado é o adsorvente mais empregado para remoção de corantes, mas tem como desvantagens o alto custo. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de empregar adsorventes naturais, como por exemplo, os argilominerais [2].

O argilomineral composto por nanotubos de haloisita têm atraído grande interesse devido a sua estrutura tubular oca e alta área superficial. A haloisita é um argilomineral de ocorrência natural com estrutura dioctaédrica 1:1 pertencente ao grupo do caulim. Tubos de haloisita (Figura 1) têm como estrutura paredes multicamadas com superfície externa carregada negativamente por grupos Si-OH e grupos positivos Al-OH na superfície interna (a pH entre 4 e 9). Esta morfologia bivalente com separação espacial de superfície negativa e positiva faz com que os tubos de haloisita sejam um adsorvente promissor para uma variedade de poluentes, tanto aqueles que apresentam cargas positivas como negativas [3].

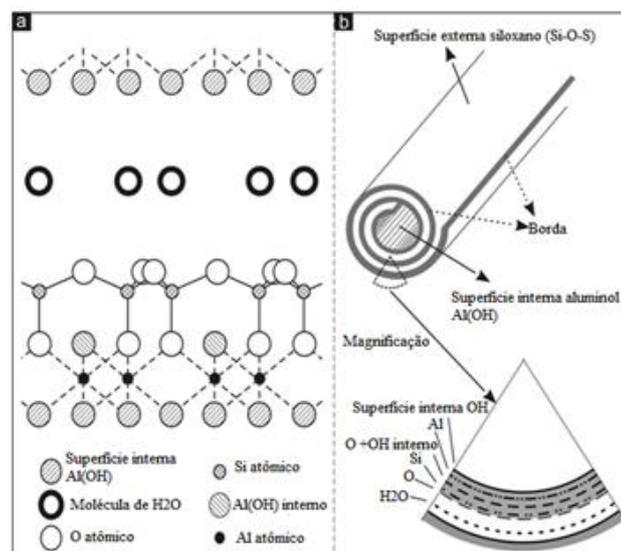


Figura 1. Diagrama esquemático de (a) estrutura cristalina de haloisita (10 Å) e (b) estrutura cristalina de nanotubo de haloisita [4].

Pesquisas anteriores mostraram que os argilominerais apresentam limitações quanto à eficiência de separação e seletividade para alguns tipos de adsorvatos, e que esta limitação pode ser reduzida através de tratamentos químicos adequados, capazes de introduzir grupos funcionais muito reativos e seletivos na sua superfície e nas regiões interlamelares [5].

A funcionalização (Figura 2) refere-se à reação química com ligações de forte caráter covalente entre superfície da argila e as moléculas do composto modificador (orgânico). A imobilização destas moléculas pode ser restrita à superfície do cristal

(o espaçamento basal se mantém inalterado) ou pode ocorrer na região interlamelar, neste caso com expansão do espaçamento basal (d_{001}). O composto resultante pode ser definido como material híbrido orgânico-inorgânico [6]. Estes híbridos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única fase. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, como alta estabilidade térmica e mecânica, porosidade e da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada [7].

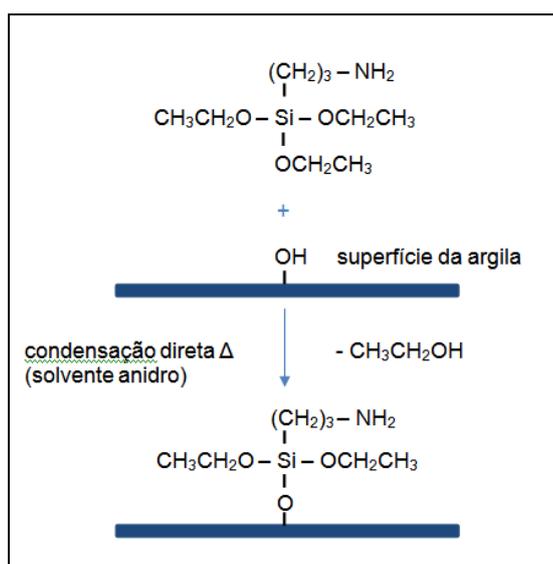


Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de imobilização de moléculas de (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) na superfície da argila em tolueno [5].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A argila utilizada foi a haloisita ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da Sigma Audrich com massa específica de $2,53\text{g/cm}^3$ e massa molar $294,19\text{ g/mol}$. O agente modificador (3-aminopropiltriétoxissilano (APTES 98%) foi obtido pela Sigma Audrich com massa específica de $0,94\text{g/cm}^3$ e massa molar $221,42\text{ g/mol}$. O tolueno 99% foi obtido pela Alfa Aesar e o ácido clorídrico 37% foi obtido Alphatec.

2.2 Métodos

2.2.1 Acidificação das argilas

A argila haloisita natural (H_NATURAL) foi ativada com ácido clorídrico (HCl) na concentração de $0,15\text{ mol/L}$. O procedimento experimental envolveu a adição de 10 g de haloisita em 100 ml de HCl. As suspensões foram mantidas em batelada sob agitação magnética constante na temperatura ambiente por 12 horas . Ao final do período de agitação a suspensão foi filtrada e o sólido lavado com água destilada até a solução obter o pH 6. Posteriormente, secou-se as amostras em forno a 120°C por 12 horas . A amostra obtida foi chamada de H_ACID_0,15.

2.2.2 Funcionalização das argilas

5 g de haloisita seca natural (H_NATURAL) ou acidificada (H_ACID_0,15) em forno por 12 horas a 120°C foram colocadas em um erlenmeyer. 5 ml de APTES e 125 ml de tolueno foram adicionados no mesmo frasco. Um pré-tratamento de evacuação foi aplicado para remover ar a partir do lúmen e promover a enxertia de APTES [4]. A solução em agitação constante foi conectada em uma bomba à vácuo por 10 minutos. Observa-se uma ligeira efervescência da suspensão enquanto o ar era removido. Após o fim da efervescência, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 3 entradas. A suspensão foi, então, transferida para o sistema de aquecimento a refluxo a 120°C para promover a modificação, sob agitação constante. A suspensão foi então levada a refluxo a 120°C durante 12 horas, sob agitação constante. A fase sólida da mistura resultante foi filtrada e lavada extensivamente três vezes com tolueno fresco para remover o excesso de organossilano. Depois secou-se por 12 horas a 120°C. As amostras obtidas foram chamadas de H_APTES (haloisita funcionalizada com APTES) e H_APTES_ACID_0,15 (haloisita funcionalizada e acidificada com HCl (0,15 mol/L)).

2.2.3 Caracterização das argilas naturais e modificadas

As curvas termogravimétricas (TGA) das amostras de haloisita natural (H_NATURAL), haloisita funcionalizada com APTES (H_APTES) e haloisita acidificada e funcionalizada com APTES (H_APTES_ACID_0,15) foram obtidas no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) em um analisador térmico da marca SII EXSTAR, modelo TG/DTA 7200, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50ml/min e taxa de 5°C/min, em suporte de alumínio na temperatura compreendida entre 30°C a 800°C.

As isotermas de adsorção–dessorção de N₂ gasoso foram obtidas à temperatura de 60°C (banho de nitrogênio líquido), após pré-tratamento à temperatura de 120°C por 12 horas para remover a umidade e os gases adsorvidos. A área superficial (S_{BET}) foi determinada pelo método BET - Multipoint (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando equipamento da QUANTACHROME instruments, modelo Quantachrome Nova Station A. E o volume dos poros (V_{poros}) e distribuição dos tamanhos dos poros (D_{poros}) foi estimado pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

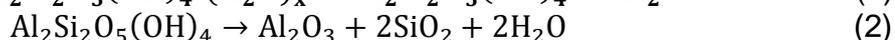
A identificação dos grupos funcionais na região interlamelar e na superfície das argilas foram realizadas por espectroscopia de infravermelho. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro da Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21 equipado com transformada de Fourier entre 400 a 4000 cm⁻¹. O material de análise foi macerado juntamente com KBr em um graal de ágata até obter um pó de fina granulometria, em seguida, o material foi transferido para a prensa (Specac) e utilizando pressão de 7 toneladas por cinco minutos sob vácuo, obtêm-se a pastilha de alta transparência.

A avaliação da variação da distância interplanar em função das modificações estruturais feitas foi realizada por difratometria de raios X no equipamento Shimadzu modelo XRD-7000 do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). As análises foram conduzidas com raios X de cobre ($\lambda=0,154\text{nm}$), voltagem de 40kV, corrente de 30mA e a varredura foi realizada numa faixa de ângulo 2θ de 5 a 80°, tamanho do passo 0,02° e tempo de exposição por passo de 0,6s.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva TG das amostras H_NATURAL, H_APTES e H_APTES_ACID_0,15 (Figura 3) mostra uma perda de massa de aproximadamente 1,10% de 30 a 200°C associada a água adsorvida na superfície externa e entre as camadas interlamelares da haloisita [5]. Nesta faixa de temperatura não houve diferença de perda de massa entre as amostras funcionalizada e natural, já que todas elas passaram por um pré tratamento térmico a 120°C.

Na amostra H_NATURAL (Figura 4) são verificados dois eventos térmicos importantes nas curvas TGA/DTA. O primeiro corresponde à perda de água até 200°C, representado pela Equação 1, onde foi observado uma perda de massa de 1,10%. O segundo evento corresponde a desidroxilação das estruturas associado a um pico endotérmico da curva de DTA que ocorre no intervalo de 430 a 550°C representado pela Equação 2 [8].



As amostras de haloisita funcionalizada com APTES (H_APTES) e haloisita acidificada e funcionalizada com APTES (H_APTES_ACID_0,15) exibem 3 eventos térmicos (Figura 4). Os dois primeiros eventos são iguais aos da haloisita natural. A perda de massa adicional que ocorre entre 250 a 410°C está associado a vários estágios de decomposição térmica. Dentre eles a decomposição das moléculas de APTES funcionalizadas nas superfícies externas e no lúmen da haloisita [4].

Para o cálculo da quantidade de moléculas de APTES funcionalizadas dentro da faixa de 200 a 700°C, subtrai-se a porcentagem de massa perdida nas amostras funcionalizadas, da porcentagem de massa perdida de haloisita natural nesta mesma faixa. Para a amostra H_APTES_ACID_0,15 a quantidade calculada de APTES foi de 7,32% (1,26 mmol / g) e para a amostra H_APTES 6,50% (1,12 mmol / g).

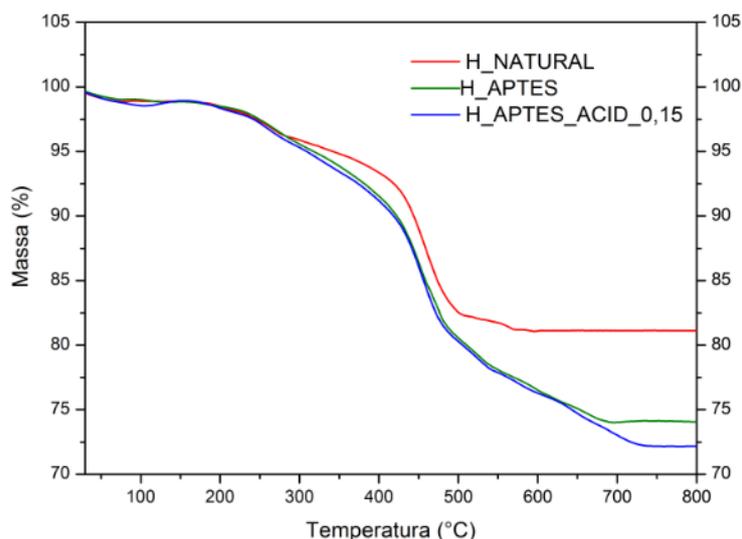


Figura 3. TG das amostras.

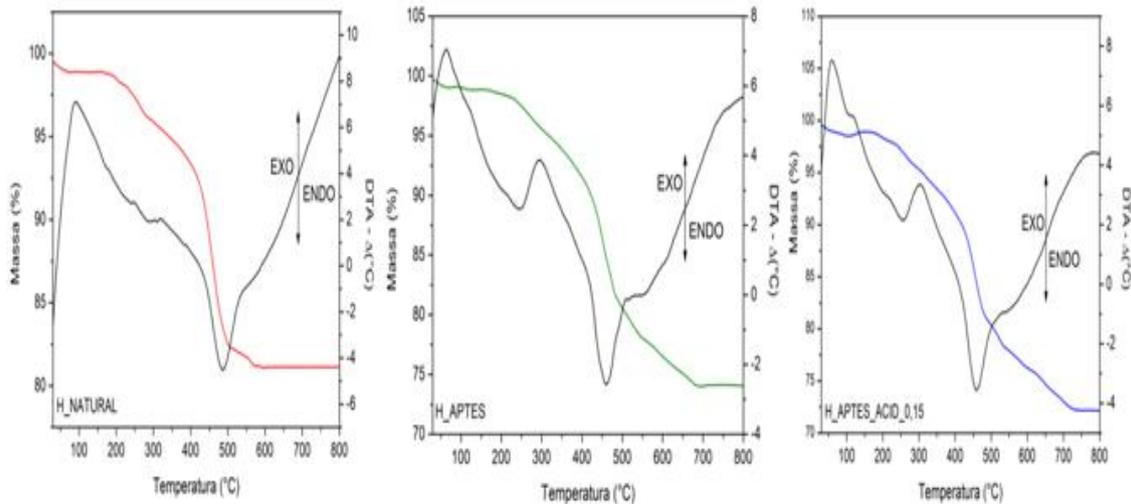


Figura 4. Perfil de decomposição térmica (medida de TGA/DTA) das amostras.

A adsorção-dessorção de nitrogênio foi utilizada para determinação na área superficial pelo método BET e na obtenção do volume de poros e da média do diâmetro de poros (método BJH). A Tabela 1 mostra os valores da área superficial, do volume dos poros e diâmetro médio de poros das amostras. A área superficial da haloisita natural (H_NATURAL) obtida foi de 21m²/g que é um valor próximo ao valor de 23,2m²/g obtido por Yuan e colaboradores [4]. H_ACID_0,15 teve um pequeno aumento na sua área superficial em relação a haloisita natural. Isso pode ser explicada pela baixa concentração de ácido que não alterou significativamente a estrutura da haloisita.

A ativação ácida é uma etapa importante para o sucesso da funcionalização, pois através dela obtém-se um aumento da área superficial específica devido, principalmente, ao aumento do volume dos microporos e mesoporos. Estes poros possibilitam a entrada do composto de intercalação durante a etapa de funcionalização [5]. H_APTES teve sua área superficial levemente diminuída em relação à haloisita natural. Esse resultado pode ser explicado pela enxertia dos organosilanos somente nas bordas, superfície externa e no lúmen da haloisita. As moléculas de APTES bloqueiam os poros e conseqüentemente há uma diminuição da área superficial específica. H_APTES_ACID_0,15 teve sua área superficial aumentada em relação a amostra de H_APTES. Esse resultado mostra que a funcionalização diminuiu a área superficial específica, mas o pré- tratamento de ativação ácida fez com que não houvesse uma diminuição drástica na área superficial.

O volume de poros nas amostras funcionalizadas (H_APTES e H_APTES_ACID_0,15) diminuíram em relação as amostras naturais (H_NATURAL e H_ACID_0,15), já que possivelmente esses poros foram bloqueados pelas moléculas de APTES.

Tabela 1. Efeito da funcionalização na porosidade das amostras de haloisita

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)	D _{poros} (média) (Å)
H_NATURAL	21	0.007	28.48
H_ACID_0,15	27	0.008	28.31
H_APTES	17	0.004	25.5
H_APTES_ACID_0,15	19	0.004	20.48

A Figura 5 mostra os espectros de FTIR das amostras de H_NATURAL, H_APTES e H_APTES_ACID_0,15. Os picos das vibrações características presentes na haloisita são atribuídos na Tabela 2. Observa-se que as bandas características da haloisita foram preservadas após a funcionalização sugerindo que a modificação e acidificação não alteram a cristalinidade do argilomineral [9].

Em comparação com a amostra de haloisita natural as amostras modificadas exibem novos picos, tais como o estiramento simétrico de CH₂ em torno de 2930 cm⁻¹ e o pico de estiramento tesoura de NH₂ em torno de 1556 cm⁻¹. A presença dessas vibrações confirma a presença de ligações -CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ na estrutura do argilomineral, portanto, confirmando a ocorrência da funcionalização do organosilano na haloisita. A presença desses novos picos é coerente com estudos anteriores [4,5].

As bandas de 3696 e 3618 cm⁻¹ correspondem as bandas de hidroxilas estruturais do argilomineral. Observa-se que os picos de vibração de 3450 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹ que corresponde as moléculas de água nas amostras de haloisita modificada (H_APTES, H_APTES_ACID_0,15) foram reduzidos. Este fato sugere o aumento de hidrofobicidade nas amostras funcionalizadas e contribui para a conclusão de que as moléculas de organosilanos foram funcionalizadas na haloisita, diminuindo a quantidade de água adsorvida.

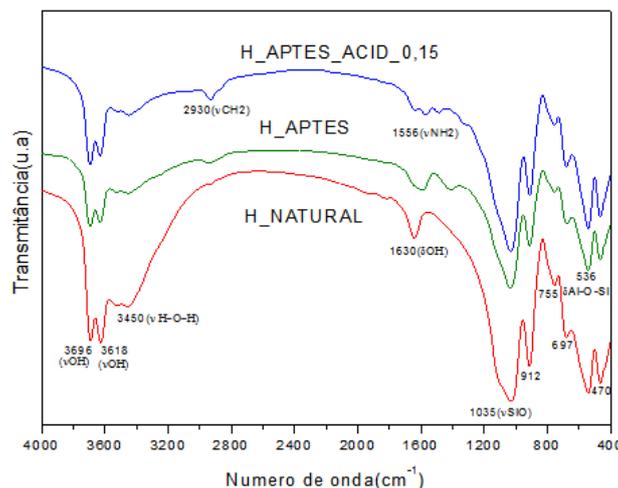


Figura 5. Espectro de FTIR das amostras de haloisita.

Tabela 2. Atribuições dos picos das vibrações dos espectros de haloisita [4,8]

Tipo de vibração	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H estiramento da superfície interna	3696
O-H estiramento interno entre as folhas tetraédricas e octaédricas	3618
O-H estiramento tesoura de H ₂ O	3450
C-H ₂ estiramento simétrico	2930
O-H deformação de H ₂ O	1630
N-H ₂ estiramento tesoura	1556
Si-O estiramento no plano	1035
O-H deformação angular na superfície interna	912
Si-O estiramento perpendicular	755
O-H deformação translacional	697
Al-O-Si deformação fora do plano	536
Si-O-Si deformação no plano	470

A técnica da difração de raios-X foi uma das técnicas utilizadas para a determinação da composição mineralógica das argilas. Através desta técnica foi possível determinar o espaçamento interlamelar basal dos argilominerais presentes e desta forma identificá-los.

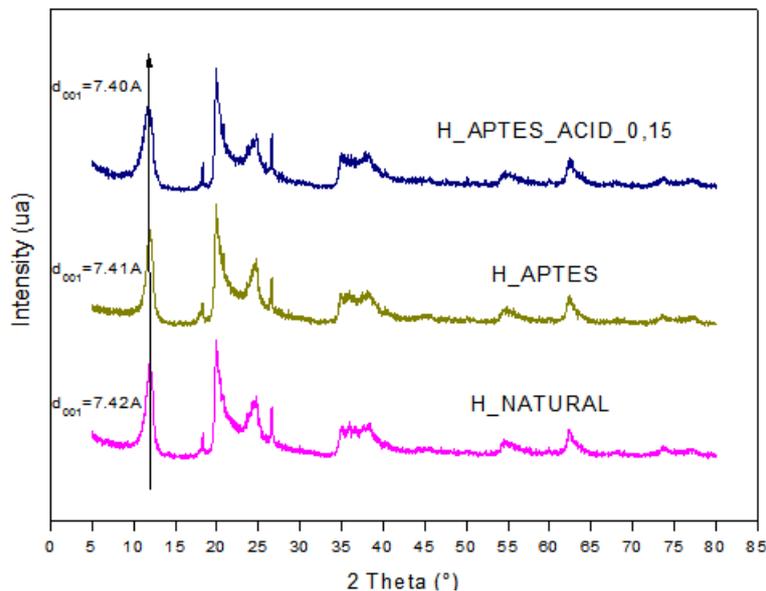


Figura 6. Padrões de DRX das amostras de haloisita

As reflexões características das amostras de haloisita estão em concordância aos reportados na literatura. No trabalho de Yuan e colaboradores [4] a reflexão d001 de uma amostra de haloisita natural da Nova Zelândia foi de 7,2Å, valor bem próximo ao obtido neste trabalho (7,42Å).

Através da Figura 6 observa-se que não houve mudança significativa no espaçamento basal característico (d_{001}) entre as amostras. Isto indica que tanto a acidificação quanto a funcionalização não ocorreu no espaçamento interlamelar basal. Este resultado indica que a maior parte da camada intermediária da superfície interna dos grupos AlOH da haloisita não estavam disponíveis para funcionalização, uma vez que eles foram bloqueados pelas ligações de hidrogênio fortes entre as camadas. A funcionalização deve ter ocorrido nas bordas e no lúmen da haloisita.

Com relação às outras reflexões características também se observa que não houve alteração dos picos com a acidificação e com a funcionalização. Portanto nem a acidificação nem a funcionalização alteraram as reflexões características da argila sugerindo que sua estrutura cristalina foi preservada.

4 CONCLUSÃO

A rota de funcionalização escolhida foi efetiva para a preparação de um material orgânico-inorgânico nanoestruturado.

A quantidade de APTES enxertado na haloisita calculado através da análise de TG foi de 7,32% (1,26 mmol / g) para amostra de haloisita modificada e funcionalizada e de 6,50% (1,12 mmol / g) para a amostra de haloisita modificada.

Verifica-se que a funcionalização da haloisita diminui a sua área superficial, diminuindo os sítios ativos propícios a adsorção. Na continuação deste trabalho pretende-se mostrar que apesar da diminuição dos sítios ativos este argilomineral modificado torna-se mais seletivo e eficaz para a adsorção de corantes.

As amostras de haloisita modificada através de FTIR exibiram novos picos que confirma a presença de ligações $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ na estrutura do argilomineral, confirmam a ocorrência da funcionalização do organossilano na haloisita.

A caracterização da haloisita através da análise de DRX mostrou que o processo de acidificação e funcionalização não alterou as reflexões características da argila

Agradecimentos

Agradeço a Agência de Fomento CAPES MG e a minha orientadora Prof. Doutora Angela de Mello por todo apoio e orientação.

REFERÊNCIAS

- 1 Alves FC. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita [dissertação]. Lavras: Universidade Federal de Lavras, Faculdade de Agroquímica; 2013.
- 2 Luo P, Zhang J, Zhang B, Wang J, Zhao Y, Liu J. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr (VI) removal. *Ind Eng Chem Res.* 2011; 50: 10246-10252.
- 3 Zhao Y, Abdullayev E, Vasiliev A, Lvov Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. *J Colloid and Interface Sci.* 2013; 406: 121-129.
- 4 Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green MER, Hook JM, Antill SJ, Kepert CJ. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane. *J Phys Chem.* 2008; 112:15742-15751.
- 5 Ferreira, AM. Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados à partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas [tese]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Engenharia Metalúrgica e de Minas; 2007.
- 6 Wypych F, Satyanarayana KG. Clay Surface: Fundamentals and applications. *Interface Science and Technology.* First edition. Amsterdam: Elsevier Academic Press; 2004.
- 7 Silva MMF. Nanocompósitos resultantes da reação de mineral argiloso com agentes sililantes- síntese, caracterização e aplicação [dissertação]. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química; 2007.
- 8 Zatta L. Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos [dissertação]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Faculdade de Engenharia e Ciência dos Materiais; 2010.
- 9 Kamble R, Ghag M, Gaikawad S, Panda BK. Halloysite nanotubes and applications: a review. *J Advanced Sci Res.* 2012; 3(2): 25-29.