

## ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DA ARGILA FIBROSA SEPIOLITA COM 3- CLOROPROPILTRIOXISILANO VIA MÉTODO SOL-GEL

Hugo Baldan Junior<sup>1</sup>; Evane Silva<sup>2</sup>; Kátia Jorge Ciuffi<sup>3</sup>; Emerson Henrique de Faria<sup>4</sup>.

### RESUMO

Objetiva-se purificar a argila sepiolita; e funcionalizá-la com grupos orgânicos 3-Cloropropiltriétoxisilano (CIPTES). A argila fibrosa sepiolita foi inicialmente purificada pelo método de dispersão e decantação. O processo de purificação da sepiolita resultou na obtenção de sepiolita com elevada pureza. Nas bandas 1439-1277  $\text{cm}^{-1}$  ocorre alteração após o tratamento com CIPTES, provavelmente devido as ligações entre grupos silanóis do funcionalizante CIPTES e os átomos de oxigênio da sepiolita.

### INTRODUÇÃO

A sepiolita  $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$  é um silicato de magnésio hidratado, que possui estrutura fibrosa e ambiente químico semelhante as estruturas porosas tais como as zeolitas e sílicas mesoporosas. É composto por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de magnésia separadas por canais zeolíticos. As lamelas são interconectadas por meio dos átomos de oxigênio basais das laterais das lamelas que conferem a argila esta estrutura porosa modulada, e conferem a sepiolita elevada área superficial específica e excelentes

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Câmpus Muzambinho. Muzambinho/MG. E-mail: hugo.baldan@muz.ifsuldeminas.edu.br

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Câmpus Muzambinho. Muzambinho /MG. E-mail: evane.silva@muz.ifsuldeminas.edu.br

<sup>3</sup> Universidade de Franca – UNIFRAN. Franca/SP. E-mail: katia.ciuffi@unifran.edu.br.

<sup>4</sup> Universidade de Franca - UNIFRAN. Franca /SP. E.mail: emerson.faria@unifran.edu.br

propriedades de adsorção (GALAN, 1996). Desta forma, as características estruturais da sepiolita a torna um adsorvente ideal (QIU et al., 2013).

Segundo Coelho et al. (2007), a sepiolita é um argilomineral de ocorrência rara e concentrada em poucas localidades. Atualmente, as aplicações industriais são mais diversas e se baseiam nas propriedades ab-adsortivas do argilomineral: agente clarificante e descorante de líquidos; auxiliar de filtração; ab-adsorvente industrial; suporte de catalisadores e de biocidas, além das suas excelentes propriedades reológicas em dispersões aquosas e em solventes orgânicos. Os microcristais de sepiolita podem ter áreas específicas “externas” de até 300 m<sup>2</sup>/g e áreas específicas “internas”, devido a canais e poros, de até 400 m<sup>2</sup>/g; a área específica total é das maiores dos materiais em pó. Ainda, segundo estes autores a argila sepiolita pode absorver 2,5 vezes seu peso em água, propriedade essa responsável pela grande plasticidade do sistema argila + água.

O CIPTES é um alcóxido utilizado como agente funcionalizante para aumentar a capacidade adsortiva da sepiolita, já que promove um aumento do número de sítios ativos capazes de realizar ligações químicas.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

A argila utilizada, proveniente da região de Vallecas na Espanha, foi purificada pelo método dispersão-decantação, segundo o método descrito por Ribeiro (2010).

A funcionalização da argila sepiolita foi realizada com o alcóxido cloropropiltriétoxissilano (CIPTES). Pesou-se 10g da argila Sepiolita em balança de precisão. No balão de 250 ml foram colocadas a argila pesada e 50 mL de CIPTES. A solução foi deixada em refluxo e agitada magneticamente por 48 horas a uma temperatura constante de 180°C. Após o processo de funcionalização, o material (sep + CIPTES) foi lavado e seco em estufa por 120 horas a temperatura de 50°C. As amostras do material foram transferidas em frascos Falcon. Foi adicionado a cada frasco de Falcon 10 ml etanol Os frascos foram agitados em um agitador a fim de desprender o material do fundo. Em seguida o material foi centrifugado à 3500 rpm por 10 minutos. Após o procedimento o sobrenadante foi descartado, repetindo-se a mesma operação por três vezes.

Após lavadas, as amostras foram para o Soxhlet, a fim de se retirar as impurezas determinando apenas a presença do alcóxido. Na lavagem foi utilizado

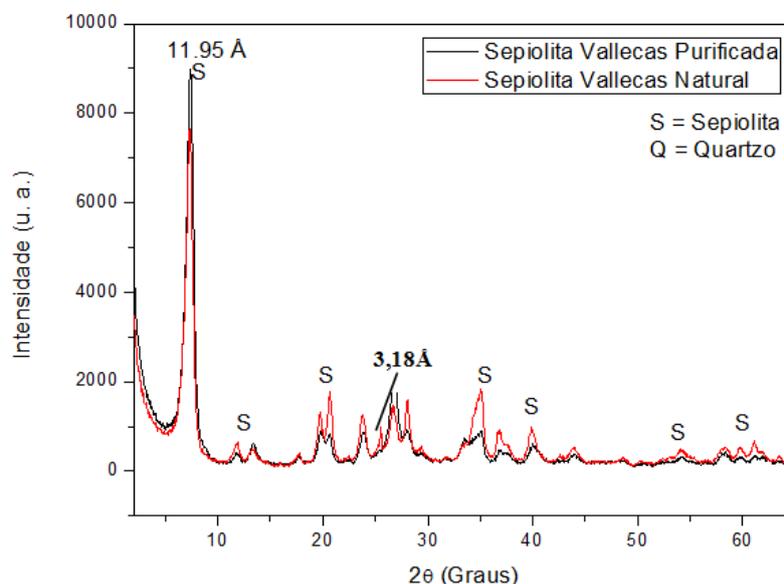
um tubo Soxhlet, tendo seus espaços vazios preenchidos por esferas de vidro. A amostra foi colocada no tubo envolta em papel filtro. No balão volumétrico adicionou-se etanol (álcool etílico). A lavagem da argila funcionalizada com CIPTES foi realizada por um período mínimo de 24 horas. Após o período descrito acima, a amostra foi retirada do papel filtro e colocada em vidro de relógio, em seguida secada em estufa por cinco dias a uma temperatura de 50°C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma obtido após a purificação da sepiolita (figura 1), revelou que o processo de purificação foi eficiente, visto que não foram encontrados picos característicos de calcita, em  $2\theta=3,33\text{\AA}$ , nem tampouco os picos referente a talco em  $2\theta=7,49\text{\AA}$  e  $2\theta=3,48\text{\AA}$ , conforme previamente relatado por Qiu et al. (2013).

Na figura 1, Pelo espectro de difração de raio X, a argila sepiolita natural da região de Vallecas na Espanha apresenta em sua composição pequena porcentagem de quartzo em  $2\theta=3,18\text{\AA}$ .

Figura1 – Difratograma de Raio X sepiolita natural e sepiolita purificada

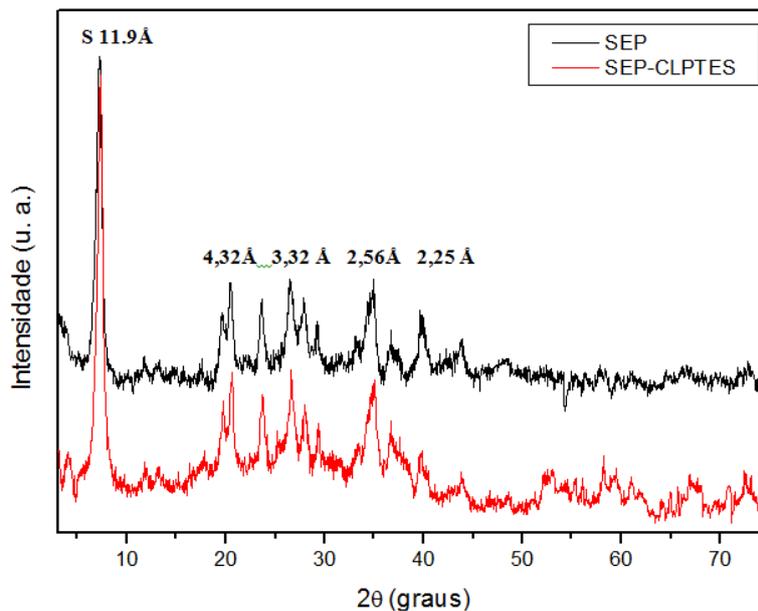


Notamos ainda (figura 2), que a cristalinidade da sepiolita é mantida mesmo após a funcionalização, ocorrendo apenas alterações na intensidade do pico  $d_{001}$ , indicando que o processo de funcionalização aumentou a cristalinidade e provavelmente a organização das fibras. Como observado por Dogan et al. (2007), quando a ligação covalente é formada pela interação entre os grupos hidroxila existentes na sepiolita e CIPTES, algumas distorções estruturais ocorrem nos

átomos do plano da sepiolita, como resultado destas distorções, a intensidade do pico pode ser alterada. Por outro lado, as alterações na intensidade do pico também podem refletir mudanças nos demais planos

Na figura 2 são observados os difratogramas da sepiolita purificada e da funcionalizada com o CIPTES, notamos os picos característicos da sepiolita: o principal em  $2\theta=11,95\text{\AA}$  e os demais  $4,32\text{\AA}$ ,  $3,32\text{\AA}$ ,  $2,56\text{\AA}$  e  $2,25\text{\AA}$ .

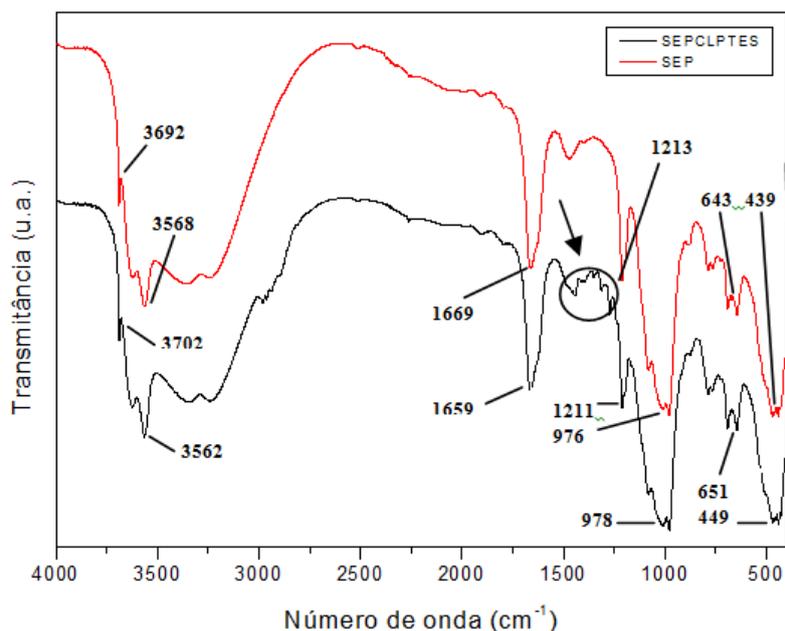
Figura 2 - Difratograma de Raio X – Vermelho Sepiolita pura; Preto sep.+ CIPTES.



A figura 3, descreve os espectros de infravermelho da sepiolita purificada e da Sepiolita funcionalizada com o CIPTES. Conforme observado por Qiu et al. (2013), para argilas sepiolitas, os sítios de ligações mais disponíveis para a funcionalização são os grupos hidroxilas. A adsorção da molécula modificadora, no caso o CIPTES, afeta o modo da vibração de alongamento dos grupos Si-OH dos grupos silanois presentes na superfície externa e causa um deslocamento desta banda para menores comprimentos de onda.

A figura 3 descreve os espectros de infravermelho da sepiolita purificada e da Sepiolita funcionalizada com o CIPTES.

Figura 3 – FT-IR. Vermelho Sepiolita Pura. Preto Sepiolita + CIPTES



De acordo com Qiu et al. (2013) o MgOH possui banda em 3700-3570  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza-se por uma ligação fraca, atribuído a presença de grupos OH na folha octaédrica e a vibração de alongamento na superfície externa da sepiolita. As bandas 1659 e 1669  $\text{cm}^{-1}$  são picos característicos da presença de água zeolítica nos canais nanoestruturados da sepiolita. As bandas no intervalo 1200-400  $\text{cm}^{-1}$  são características de silicatos, ou seja, bandas localizadas em 976, 978, 439 e 449  $\text{cm}^{-1}$  são devido à vibração dos grupos Si-O-Si e bandas em 1211 e 1213  $\text{cm}^{-1}$  são devidas as ligações Si-O. Bandas em 643 e 651  $\text{cm}^{-1}$  correspondem as vibrações características Mg-OH. Na região assinalada com uma seta na figura 3 nota-se que entre as bandas 1439-1277  $\text{cm}^{-1}$  ocorre alteração após o tratamento com CIPTES, provavelmente devido as ligações entre grupos silanóis do funcionalizante CIPTES e os átomos de oxigênio da sepiolita.

## CONCLUSÕES

A argila sepiolita foi purificada eliminando-se as impurezas pelo processo de dispersão-decantação.

A funcionalização foi realizada com o agente cloropropiltriétoxissilano (CIPTES), ocasionando pequenas alterações na estrutura da sepiolita purificada. O

que pôde ser demonstrado pelos difratograma de Raio X (DRX) e pelo infra vermelho (FT-IR).

### **REFERÊNCIAS**

DOGAN, M.; TURHAN, Y.; ALKAN, M.; NAMLI, H.; TURAN, P.; DEMIRBAS, O..Funcionalized Sepiolite for heavy metal ions adsorption. *Desalination* 230 (2008) 248-268

GALAN, E. *Clay Minerals*, v. 31, 1996, p.443–453.

MORAES, P.V.D.; ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato. *Scientia Agraria Paranaensis*. v.9, n.3., p 22-35. 2010.

QIU, Y.; YU, S.; SONG, Y.; WANG, Q.; ZHONG, S.; TIAN, W..Investigation of solution chemistry effects on sorption behavior of Sr (II) on sepiolite fibers. *Journal of molecular liquids* 180 (2013) 244-251.

RIBEIRO, A.R.L.Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos à Base de Sílica e de Caulinita para Diferentes Aplicações. Unifran – Universidade de Franca, Franca 2010, 114p. (Tese de Doutorado)