

PALIGORSQUITA E SEPIOLITA ORGANOFUNCIONALIZADAS APLICADAS A ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS OU CATIÔNICOS

M. A. Moreira^{1*}; K. J. Ciuffi¹, E. J. Nassar¹, M. A. Vicente², R. Trujillano², V. Rives², A. Gil³, S. Korili³, E. H. de Faria¹

¹ Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201, 14404-600, Franca-São Paulo, Brasil.

² Universidad de Salamanca, Departamento de Química Inorgánica, E-37008-Salamanca, Espanha.

³ Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada, E-31006-Pamplona, Espanha.

E-mail: maisamoreira10@hotmail.com e/ou eh.defaria@unifran.br

RESUMO: As propriedades multifuncionais dos materiais híbridos baseados em argilominerais têm despertado o interesse de diversas áreas; aliado a isto, os tratamentos por processo de adsorção encontram maior aplicação industrial do que outras técnicas, pois são de baixo custo e apresentam altas taxas de remoção. Desta forma no presente trabalho, as argilas fibrosas paligorsquita e sepiolita foram funcionalizadas via método sol-gel com o organosilano 3-aminopropiltrietoxisilano e caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região infravermelho. Os materiais resultantes foram utilizados como adsorventes e os parâmetros tempo de contato e concentração do adsorbato foram avaliados. As técnicas de caracterização empregadas comprovam a organofuncionalização nas matrizes. Os testes de adsorção revelam uma boa capacidade adsorptiva do material, superior as argilas naturais, onde o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 30 minutos e a capacidade máxima de remoção dos sólidos foi da ordem de 49,48 e 47,03 mg/g e 60,00 e 59,78mg/g para as argilas paligorsquita e sepiolita funcionaladas com APTES utilizando como adsorbato os corantes azul de metileno e amarelo metanil respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: materiais híbridos; argilas fibrosas; funcionalização; azul de metileno; amarelo metanil.

ABSTRACT: The multifunctional properties of hybrid materials based on clay minerals have attracted interest from various areas, allied to this, treatments for adsorption are greater industrial application than other techniques because they are low cost and have high rates of removal. Thus in this study, fibrous clays paligorsquita and sepiolite were functionalized via sol-gel method with the organosilane 3-aminopropyltriethoxysilane and characterized by the diffraction of X-rays and infrared. The resulting materials were used as adsorbents where the parameters contact time and concentration of the adsorbate was evaluated. The characterization techniques employed to demonstrate the organofunctionalization matrices. Os tests show good adsorption capacity of the adsorptive material, exceeding the natural clays, where the time required to reach equilibrium was 30 minutes and the maximum removal capacity of the solids was approximately of 49.48 and 47.03 mg / g and 60.00 and 59.78 mg / g using the clays functionalized clays palygorskite and sepiolite and as adsorbate the dyes methylene blue and methanyl yellow respectively.

KEYWORDS: hybrid materials, fibrous clays; functionalization; methylene blue; metanil yellow.



1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um dos processos, que além de ser amplamente utilizado para a remoção de corantes apresenta uma ampla aplicabilidade no tratamento de águas residuais que contêm diversos contaminantes. As vantagens deste processo de adsorção em materiais de baixo custo, tais como as argilas naturais em relação a outros processos e outros adsorventes também utilizados para o tratamento de efluentes, vão desde a produção que pode ocorrer em larga escala, visto que sua matéria-prima é barata e ainda existe facilidade na síntese desse material adsorvente frente a outros métodos comumente apresentados. As argilas fibrosas utilizadas sepiolita e paligorsquita são consideradas argilas “especiais” devido a sua estrutura fibrosa modulada. Esta estrutura cristalina particular é o principal responsável de suas propriedades físico-químicas exclusivas e da gama de aplicações e características importantes relacionadas a área específica, porosidade, a elevada estabilidade térmica e química e quantidade de sítios de adsorção. Por isto, a gama de aplicações industriais da sepiolita e da paligorsquita podem ser classificadas como de adsorção, reológicas e/ou catalíticas. Desta forma, sua estrutura cristalina é composta por lamelas 2:1 (octaédrica de magnésio e alumínio e 2 tetraédricas de sílica) ligadas lateralmente por oxigênios basais. A estrutura idealizada da sepiolita apresenta fórmula estrutural $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$, um mineral com estrutura trioctaédrica, no qual as quatro posições possíveis dos octaédros são ocupados por átomos de magnésio. Por outro lado, a estrutura idealizada da paligorsquita apresenta fórmula estrutural $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Al}_2\text{Mg}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4$, com caráter dioctaédrico. Segundo Galán (2011) a sepiolita e paligorsquita são quase estrutural e quimicamente idênticas, exceto pelo tamanho da célula unitária ligeiramente maior para a sepiolita. A modificação da paligorsquita e da sepiolita com organosilanos conferem uma melhora na capacidade de adsorção, assim como um aumento na seletividade, este incremento nas propriedades adsorptivas e ainda seletividade podem ser moldados dependendo do

tamanho dos poros e do do grupo funcional presente na argila fibrosa. Segundo Xue (Xue, 2011) a modificação feita na estrutura da paligorsquita, com o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), aumentou significativamente a adsorção de corantes de natureza catiônica e esta propriedade incremental abre grandes perspectivas para a aplicação tecnológica no tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos tóxicos. Segundo Gupta e Bhattacharyya (Gupta e Bhattacharyya, 2011), um bom material adsorvente tem que ter o volume interno grande acessível aos componentes que serão removidos do meio. Neste sentido, a área específica da matriz, bem como o seu volume de poros e distribuição podem influenciar as características do adsorvente, determinando desse modo o mecanismo de adsorção. De fato, a área específica de um material poroso, é um dos parâmetros mais úteis do ponto de vista microestrutural quando se trata em definir as propriedades dos adsorventes e/ou catalisadores.

Desta forma no presente trabalho, as argilas fibrosas paligorsquita e sepiolita foram funcionalizadas via método sol-gel com o organosilano 3-aminopropiltriétoxissilano e caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região infravermelho. Os materiais resultantes foram utilizados como adsorventes e os parâmetros tempo de contato e concentração do adsorbato foram avaliados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho consistem em argilas fibrosas (sepiolita e paligorsquita provenientes de Tolsa, Espanha), organosilano APTES (3-aminopropiltriétoxissilano), solventes: tolueno e etanol, corantes Azul de Metileno e Amarelo Metanil. A funcionalização da paligorsquita e sepiolita com o alcóxido está fundamentada no trabalho de Ávila et al. (Ávila, 2010) e consiste em manter a argila em um sistema de refluxo em contato com excesso do alcóxido (sob proporção alcóxido: argila = 5:1 m/m), o sistema é mantido à temperatura de 180 °C por 24 horas sob atmosfera de argônio. O material resultante foi centrifugado e



lavado três vezes com tolueno e cinco vezes com etanol e seco em estufa a 100 °C por 24h.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raios-X

Para a difração de raios-X foi utilizado um difratômetro Rigaku II - Miniflex com radiação K_{α}^1 do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) método do pó em porta amostra de vidro. Com varredura em 2θ entre 2 e 65° e uma velocidade de 10°/min e passo de 0,04°/s⁻¹.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais por absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1730 numa faixa de 4000-400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr com 1% (massa/massa) de amostra dispersa no sólido e os dados adquiridos via reflectância difusa.

4. ADSORÇÃO EM BATELADA

A cinética de adsorção em sistema de batelada foi realizada com uma solução aquosa dos corantes azul de metileno e amarelo metanil. Para o estudo cinético alíquotas de 5mL das soluções de azul de metileno e amarelo metanil foram adicionadas a 0,05 g de cada adsorvente e a suspensão será agitada por intervalos de tempo entre 1 e 30 minutos utilizando uma solução de concentração de 25 ppm de cada um dos referidos corantes a temperatura ambiente de $\pm 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao final de cada período de tempo desejado, foi retirado o sobrenadante contendo o corante, separado o adsorvente por centrifugação, sendo o sobrenadante analisado por espectrofotometria UV/Vis. A partir da equação 1, foi calculado o rendimento, onde Y é o rendimento, C_o é a concentração inicial da solução de corante empregada e C_f é a concentração final de cada tipo de corante no sobrenadante.

$$Y = \frac{(C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (01)$$

A quantidade de corante adsorvida sobre a matriz pode ser calculada através da equação 2:

$$q_t = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m} \quad (02)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida (expressa em mmol / g) no tempo t (expresso em minutos) , C_o a concentração inicial do corante na solução (expressa em mmol / L) , C (mmol / L) concentração da solução de Amarelo Metanil ou Azul de metileno, no tempo t , V (o volume da solução expresso em litros) , e m, a massa do adsorvente utilizado (expresso em gramas) .

Para o estudo de equilíbrio as isotermas de adsorção serão determinadas, para o intervalo de concentrações de 0,5 a 700 ppm. Para isso, foram adicionados 5 mL de cada solução aquosa (com distintas concentrações) de cada corante em 0,05 g de cada material e submetendo o sólido a agitação pelo tempo, necessário para alcançar o equilíbrio, de acordo com a cinética de adsorção. A quantidade de corantes adsorvida foi calculada utilizando-se a equação 3:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (03)$$

onde q_e é a quantidade de corante adsorvido (expressa em mg g⁻¹) ; C_o e C_e (mg L⁻¹); são as concentrações iniciais em fase líquida e de equilíbrio do corante, respectivamente; V é o volume da solução (expresso em litros), e m é a quantidade de adsorvente (dada em gramas).

A capacidade máxima de adsorção dos materiais para os corantes serão determinadas pelas isotermas de equilíbrio de adsorção empregando-se as equações modelos de Langmuir e Freundlich. Para isotermas experimentais de Langmuir utilizaremos a equação linearizada, como mostra a equação 4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)} \quad (04)$$

Onde C_e é a concentração no equilíbrio ou final do corante na solução (mmol.L⁻¹), Q é a quantidade do corante adsorvido por grama de caulinita funcionalizada no equilíbrio (mmol.g⁻¹), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol.g⁻¹) e K é a constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L.mmol⁻¹).



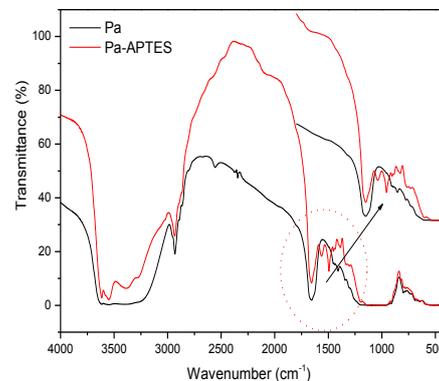
Na equação 5 está representado outro modelo também muito utilizado na descrição das isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (05)$$

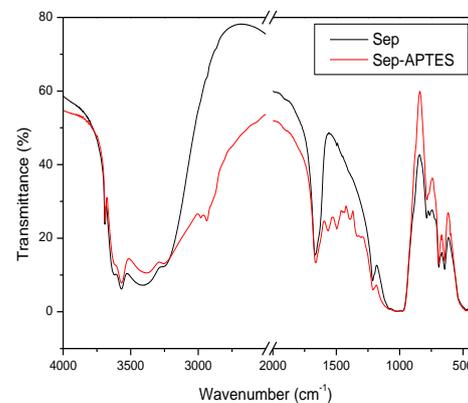
Onde, q_e é o equilíbrio do corante em concentração do adsorvente (mg / g) K_F é a constante de Freundlich empírica (mg L⁻¹) e C_e é a concentração de equilíbrio do corante em solução (mg . G⁻¹). A constante n é o parâmetro empírico relacionado com a intensidade de adsorção, que varia com a heterogeneidade do material.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através de técnicas de caracterização foi possível constatar que a funcionalização pretendida ocorreu. Os difratogramas de raios X revelaram uma pequena redução da intensidade relativa à reflexão 001 com espaçamento basal de 10,51 e 12,09 para paligorsquita e sepiolita respectivamente, o que indica que a ligação com o APTES sobre a superfície das partículas ou nos canais induz a redução da ordem estrutural das argilas. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho para a paligorsquita apresentou vibrações características dos grupos Si-O-Si tetraédricos em 950-1250 cm⁻¹ e dos grupos Al-OH octaédricos em 913 cm⁻¹, e Al-Fe-OH, 865 cm⁻¹, Mg-Mg-OH, 650 cm⁻¹. As vibrações dos grupos octaédricos são bastante sensíveis ao processo de funcionalização das argilas, desta forma são observados deslocamentos e/ou mudança na intensidade destas bandas induzidos pela presença das moléculas de APTES. As bandas típicas de grupos amina foram observadas em 1600 cm⁻¹ confirmando a funcionalização de ambas as argilas fibrosas. Além destas modificações observou-se a redução na intensidade das vibrações características dos grupos Mg ou Al-OH-OH centradas em 3479 e 3410 cm⁻¹, como resultado da condensação de silanos com Mg ou Al-OH-OH das estruturas fibrosas. Além disso, novas bandas centradas em 3479 e 3410 cm⁻¹ nas argilas Pa-APTES e Sep-APTES, podem ser observadas na figura 1 a e b, características dos grupos NH₂ do alcóxido. A banda de absorção centrada em 2930 cm⁻¹ corresponde ao estiramento CH, atribuído a vibração de grupos CH₂ presentes na molécula APTES.



(a)



(b)

Figura 1: Espectro de absorção na região do infravermelho por reflectancia difusa das argilas fibrosas paligorsquita (a) e sepiolita (b): purificadas e funcionalizadas com o APTES.

Para o estudo cinético, foi avaliado o tempo no qual ocorreu a máxima adsorção e a partir deste foram feitas as linearizações. O efeito do tempo de agitação na adsorção dos corantes catiônicos e aniônicos sobre as argilas aminofuncionalizadas à concentração de 25 ppm com os adsorventes Sep-APTES e Pa-APTES foi analisada, na qual a concentração final é relacionada com o tempo de agitação para os corantes Azul de Metileno e Amarelo Metanil. O tempo de equilíbrio para os dois adsorventes e corantes estudados foi de 30 minutos, este tempo de equilíbrio determina o instante em que não ocorre mais a remoção de corante da solução. Neste ponto a quantidade de corante que está sendo adsorvido está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante que está desorvendo. Esta característica relata a boa capacidade de adsorção do material funcionalizado, tanto para



corantes catiônicos, assim como para os corantes aniônicos.

Para o estudo de equilíbrio, segundo a classificação das isotermas experimentais obtidas no estudo de equilíbrio de acordo com o modelo teórico proposto por Giles (Giles, 1973), as curvas são obtidas de acordo com a quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. Podemos descrever o equilíbrio da paligorsquita para o azul de metileno, como sendo do grupo Langmuir, subgrupo III. Para o amarelo metanil, como sendo grupo Esférico e subgrupo I. Para a sepiolita, o estudo se encaixa melhor tanto para o azul de metileno, quanto para o amarelo metanil, no grupo Partição Constante, e do subgrupo I.

Na tabela 1 estão apresentados os parâmetros de Langmuir e Freundlich para os corantes azul de metileno e amarelo metanil:

Ao compararmos os resultados das argilas organofuncionalizadas (Tabela 2) notamos um acréscimo na capacidade máxima de adsorção em ambos os casos em relação as argilas naturais, ou seja sem o grupo organofuncionalizante, isto fica mais claro frente a adsorção do corante aniônico. Nota-se ainda que a sepiolita organofuncionalizada apresentou maior capacidade de adsorção dos corantes catiônico azul de metileno e também do corante aniônico amarelo metanil, o que pode ser atribuído a superfície específica deste material que é relativamente maior do que a paligorsquita devido ao arranjo estrutural da mesma. Ressalta-se ainda que a adsorção pode ocorrer tanto na superfície assim como nos canais zeolíticos das argilas organofuncionalizadas.

Tabela 1: Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo metanil sobre as argilas fibrosas funcionalizadas.

Amostra ^{c,d} /Corante ^{a,b}	Freundlich			Langmuir		
	k_f (mg.L ⁻¹)	1/n	R ²	q_m (mg.g ⁻¹)	k_L (mg.L ⁻¹)	R ²
Pa-APTES-AZ	21.36011 ^{a,c}	0.99286 ^{a,c}	0.99205 ^{a,c}	14.33511 ^{a,c}	0.02335 ^{a,c}	0.99983 ^{a,c}
Pa-APTES-AM	5.86595 ^{b,c}	0.98611 ^{b,c}	0.99956 ^{b,c}	40.35219 ^{b,c}	7.10123x10 ⁻⁴ ^{b,c}	0.99998 ^{b,c}
Se-APTES-AZ	10 ^{a,d}	0.99878 ^{a,d}	1	59.99296 ^{a,d}	0 ^{a,d}	1 ^{a,d}
Se-APTES-AM			1	40.916	1	1

Onde:

- a- Refere-se ao azul de metileno-AZ
- b- Refere-se ao amarelo metanil-AM
- c- A paligorsquita funcionalizada com o APTES
- d- A sepiolita funcionalizada com o APTES

Tabela 2: Comparação da Capacidade Máxima de Adsorção (q_e) dos corantes azul de metileno e amarelo metanil nas argilas fibrosas funcionalizadas

Adsorvente	Modificação da matriz	Corante adsorvido	Capacidade máxima de adsorção (q_e) mg.g ⁻¹
Pa-APTES	APTES	AZ ^a	49.48
		AM ^b	47.03
Sep-APTES	APTES	AZ ^a	60.00
		AM ^b	59.78

Onde:

- a- Refere-se ao azul de metileno-AZ
- b- Refere-se ao amarelo metanil-AM

6. CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização como difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmaram a funcionalização das matrizes palygorskita e sepiolita. Os estudos de adsorção realizados com os corantes de diferentes naturezas revelam a multifuncionalidade do material, sendo estas podendo ser utilizadas como adsorvente para corantes catiônicos, assim como para os de natureza aniônica. O material apresentou ótima propriedade adsorptiva revelando assim a importância e potencialidade deste estudo.

7. REFERÊNCIAS

AVILA, LR.; de FARIA, EH; CIUFFI, KJ; NASSAR, EJ; CALEFI, PS; VICENTE, MA; TRUJILLANO, R. *J. Coll. Interf. Sci.* 2010, 341, 186-193.

BOUNA, L.; RHOUTA, B.; AMJOURD, M.; MAURY, F.; LAFONT, M.-C.; JADA, A.; SENOCQ, F.; DAOUDI, L. *Appl. Clay Sci.* 52, 3(2011), 301-311.

GALÁN, E.; SINGER, A.; *Developments in Clay Science – Volume 3; Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials.* Elsevier, (2011).

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A.; Department of pure and Applied Chemistry – 1973

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G.; *Adv. Coll. Inter. Sci.* 2011, 162, 39.

XUE, A.; ZHOU, S.; ZHAO, Y.; LU, X.; HAN, P.; *J.Hazard.Mater.* 194 (2011) 7–14