



NOVO MATERIAL HÍBRIDO MULTIFUNCIONAL APLICADO A REMOÇÃO DE CORANTES.

J. M. Silva¹; K. J. Ciuffi¹, E. J. Nassar¹, T.H. Silva¹; P.S. Calefi¹, E. H. de Faria¹

1- Grupo SOL-GEL – Universidade Franca Av Dr. Armando Salles Oliveira, 201, Parque universitário – CEP: 14404-600 – Franca- SP – Brasil Telefone: (16) 0800 34 1212 – Email: jhonatan.silva@etec.sp.gov.br e/ou eh.defaria@unifran.br

RESUMO: No presente estudo relatamos a obtenção de um híbrido baseado em caulinita funcionalizada com tris(hidroximetil)aminometano (designado Ka-TRIS), aplicado a adsorção de corantes. O material foi caracterizado por difratometria de raios X que revelou a expansão interlamelar da caulinita (Ka) de 7.14 para 12,28 Å. As análises de infravermelho apresentaram bandas referentes a grupos amina em 1641 cm⁻¹ presentes no TRIS e não foram observadas as vibrações dos grupos Al-OH interlamelares, confirmando a condensação do aluminol aos grupos -OH do TRIS, tais indícios, segundo a literatura, comprovam a funcionalização do material (Faria 2009, Faria *et al* 2010). A adsorção foi realizada pelo método de batelada e avaliada a partir de um estudo cinético e de equilíbrio, obtendo uma capacidade máxima de adsorção (Q_e) de 26,3 e 73,6 mg/g com o corante azul de metileno e de 2,62 e 4,97 mg/g com o corante Orange II para os adsorventes Ka e Ka-TRIS respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Funcionalização, material híbrido, caulinita, corantes.

ABSTRACT: This study presents the synthesis of a hybrid based on kaolinite functionalized with tris(hydroxymethyl)aminomethane (Ka-TRIS), applied to adsorption of dyes. The material was characterized by X ray powder diffraction that revealed the interlayer expansion of kaolinite (Ka) of 7.14 to 12.28 Å. The IR analysis displayed bands assigned to amine groups in 1641 cm⁻¹ that is absent in Ka sample and the vibrations of interlayer hydroxyl groups (Al-OH) is absent in Ka-TRIS confirming the condensation of aluminol groups to OH of TRIS molecules, such as previously observed in the literature data, (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010). The adsorption was evaluated using the batch method starting with the kinetic and equilibrium studies, obtaining a maximum adsorption capacity (Q_e) of 26.3 and 73.6 mg/g with methylene blue dye to Ka and Ka-TRIS respectively and 2.62 and 4.97 mg/g with orange II dye for Ka and Ka - TRIS adsorbents respectively.

KEYWORDS: Functionalization, hybrid material, kaolinite, dyes.

1. INTRODUÇÃO

A inserção de comportos orgânicos em matrizes inorgânicas leva a obtenção de materiais híbridos com propriedades distintas de seus componentes individuais, podendo ser considerados materiais promissores na indústria

como adsorventes e catalisadores. (Sanchez *et al.* 2003, de Faria *et al.* 2010, Teixeira-Neto e Teixeira-Neto 2009, Kickelbic 2007)

Várias matrizes inorgânicas vem sendo utilizadas para a obtenção de híbridos, dentre elas se destacam os argilominerais. Nesse destaca-se a caulinita por sua capacidade de formar novos materiais híbridos através de métodos de



intercalação e funcionalização. (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010, Elbok 2008)

A caulinita é um argilomineral do tipo 1:1 TO, ou seja, possui uma camada de tetraédrica de sílica (SiO_4) e uma camada octaédrica de gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_6$), apresentando a fórmula mínima geral $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. (de Faria 2009, Gardolinski 2003, Elbokl e Detellier 2008, Itagaki e Kuroda 2003). Por haver interações do tipo ligações de hidrogênio entre os siloxanos e alumínio da camada octaédrica, existe uma dificuldade de inserção de moléculas no seu espaço basal, logo para que possa ocorrer a inserção de moléculas orgânicas deve-se antes promover uma intercalação com moléculas pequenas e altamente polares, como é o caso do dimetilsulfóxido (DMSO) e N-Metilformamida (NMF). Os grupos hidroxilas no espaço intercalar ou na superfície da caulinita estão disponíveis para reações, gerando assim os materiais híbridos. (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010, Tonlé *et al.* 2007, Tunney e Detellier 1994, Itagaki e Kuroda 2003). Nessas reações ocorrem a formação de ligações covalentes do tipo Al-O-C entre a matriz e o composto orgânico, promovendo um aumento na estabilidade térmica e química do composto inserido. (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010, Letaief *et al.* 2008, Itagaki e Kuroda 2003). Autores como de Faria *et al.* (2010) e Tonlé *et al.* (2007), promoveram a inserção de moléculas com grupamento amina no interior da caulinita para funcionalização com os grupos hidroxilas.

O termo adsorção foi utilizado pela primeira vez, segundo Albarnaz (2009), por Kayser em 1881 para denotar a condensação de gases na superfície de um composto. A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que ocorre na superfície de um material, ela ocorre quando um material, chamado de adsorvato, geralmente líquido ou gasoso, fica retido na superfície de uma matriz sólida, chamada adsorvente. A interação entre o adsorvente e o adsorvato pode ser de natureza física ou química. Quando ocorre uma ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, geralmente um ligação covalente, pode-se classificar essa adsorção como sendo química, ou quimissorção. Entretanto, quando a interação entre o adsorvente e o adsorvato for de natureza física, como interações eletrostáticas, geralmente forças de Van der Waals, essas adsorções recebem o nome de adsorções físicas, fisissorções ou adsorções de Van der Waals. (Schimmel 2008, Viera 2013, Albarnaz 2009, Oliveira 2009)

Nesse contexto, o presente estudo relata a funcionalização da caulinita com tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) para obtenção de um material híbrido para o estudo de adsorção em batelada dos corantes azul de metileno (catiônico) e Orange II (aniônico), no qual foram avaliados os parâmetros tempo de contato (adsorvente/adsorvato) e concentração do adsorvato.

2. EXPERIMENTAL

2.1- Preparo do adsorvente

2.1.1- Purificação granulométrica da caulinita: A caulinita é proveniente do município de São Simão, no estado de São Paulo, Brasil, e foi fornecida pela companhia de mineração Darcy R. O. Silva & Cia. A purificação foi realizada pelo método de dispersão-decantação para eliminar partículas maiores que $2\mu\text{m}$, ou seja, quartzo, mica, entre outras partículas maiores diferentes da caulinita. O material purificado recebeu a nomenclatura “Ka”. (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010, Tunney e Detellier 1994)

2.1.2- Intercalação com DMSO: Para realizar a intercalação, 20 gramas de caulinita purificada (Ka) foi mantida em suspensão juntamente com uma mistura de 180 mL de DMSO e 20 mL de H_2O , por 10 dias à 60°C sob agitação magnética. Posteriormente o material foi centrifugado e lavado com etanol. O material foi determinado Ka-DMSO. Esse processo foi baseado nos trabalhos de de Faria (2009), de Faria *et al.* (2010) e Tunney e Detellier (1994).

2.1.3- Funcionalização com TRIS: A funcionalização do Ka-DMSO com tris(hidroximetil)aminometano foi inicialmente descrito por de Faria *et al.* (2010) que preparou o híbrido mantendo o precursor Ka-DMSO em refluxo com o TRIS durante 48 horas. A mistura foi preparada na proporção de 5:1 de TRIS e Ka-DMSO respectivamente, e foi mantida sob aquecimento até a fusão do TRIS, em 170°C . O material foi lavado com etanol e foi chamado de Ka-TRIS.

2.1.4- Técnicas de caracterização: As análises de raio-x foram realizadas em um equipamento Miniflex II – RIGAKU, variando o



ângulo entre 5-65°. As amostras foram processadas com uma velocidade de 5°/min, utilizando o método do pó. Os resultados das análises térmicas (TG/DTG) foram obtidos em um aparelho de análise térmica TA Instruments – SDT Q600 – Simultaneous DTA-TGA, utilizando-se uma faixa de temperatura entre 25 °C e 900 °C com razão de aquecimento de 20 °C por minuto, em atmosfera oxidante (ar) com o fluxo de 100 mL/min. Os espectros de absorção na região do infravermelho/reflectância difusa foram obtidos no equipamento Perkin Elmer Frontier. Preparou-se a amostra diluindo-se quantitativamente 10 mg da amostra em 100 mg de KBr (seco em estufa a 100 °C por 24h) acondicionando-se a mistura finamente pulverizada em porta amostra adequado e análise pelo software do equipamento. Os experimentos de adsorção (cinéticos e de equilíbrio) foram analisadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região no ultra-violeta visível por meio de curvas de calibração dos corantes utilizados.

2.2- Adsorção

2.2.1- Cinética de adsorção: Para a realização do estudo cinético a concentração foi fixada com base nos testes preliminares de afinidade realizados com os 2 corantes, a concentração do corante azul de metileno foi de 300 ppm e para o orange II foi de 50 ppm, mantendo-se o volume de 5 mL de solução sendo que 1 tubo contendo 50mg de adsorvente foi utilizado para cada variação de tempo realizada. O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato foi 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. Ao final de cada tempo o sólido foi separado por centrifugação e o sobrenadante analisado por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

2.2.2- Equilíbrio de adsorção: Para a realização do estudo de equilíbrio de adsorção o tempo previamente fixado com base no estudo cinético foi utilizado, sendo uma quantidade fixa do adsorvente empregada (50 mg) e um volume de 5 mL da solução dos corantes entre 1, 5, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 ppm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Caracterização do ka-TRIS

3.1.1- Difratoograma de raio-x: A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X do caulim e da caulinita purificada e dos materiais obtidos após a intercalação e/ou funcionalização da argila com TRIS. Na argila natural são observados picos característicos das impurezas mica e quartzo, na amostra purificada estes picos não estão presentes confirmando a purificação da argila.

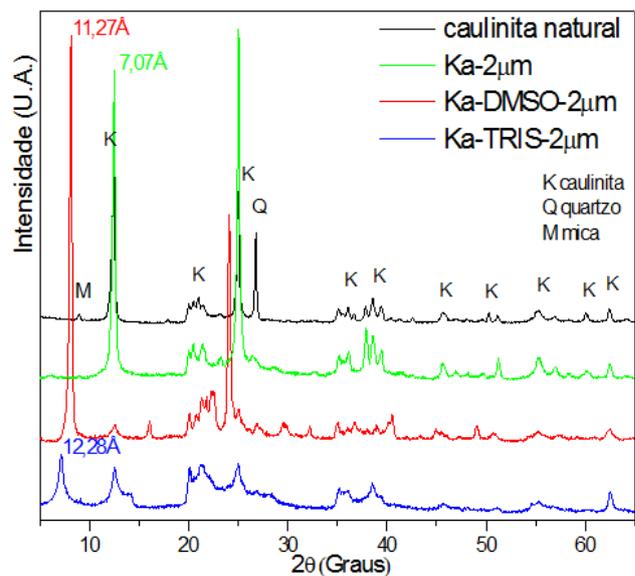


Figura 1. Difratoograma de raios X da caulinita : natural, purificada (Ka), intercalada com DMSO (Ka-DMSO) e funcionalizada com TRIS (Ka-TRIS).

Pode-se observar também, as distâncias interplanares das matrizes (d_{001}). Nota-se na Tabela 1 que houve uma expansão do espaçamento basal da Ka-DMSO em relação ao espaçamento basal da Ka, sendo esta uma evidência de que houve uma intercalação da caulinita pela molécula do DMSO, assim como observado por de Faria (2009), de Faria *et al.* (2010), Tonlé *et al.* (2007), Tunney e Detellier (1994) e Letaief *et al.* (2008). Nota-se também uma expansão interlamelar do material obtido após a inserção das moléculas de TRIS, sendo este espaçamento distinto do precursor intercalado com DMSO e da argila confirmando a inserção das moléculas de TRIS assim como observado por de Faria *et al.* (2010). O espaço basal da caulinita funcionalizada, semelhante ao trabalho de Faria *et al.* (2010), corresponde ao tamanho da molécula de TRIS.

Tabela 1. Distâncias interplanares (d001) de Ka, Ka-DMSO E Ka-TRIS, sua variação dos espaçamentos interplanares (Δd) em relação a caulinita purificada e sua taxa de intercalação (α)

Amostra	Espaço interplanar (d001) Å	Δd (Å)	α (%)
Ka	7,07	-	-
Ka-DMSO	11,27	4,20	92,1
Ka-TRIS	12,28	5,21	55,3

3.1.2- Análises térmicas: Pode-se notar na Figura 2, que demonstra as curvas de TG e DTG da Ka-DMSO, dois estágios significativos de perda de massa, sendo o primeiro em 189 °C (17%), característico da perda do DMSO intercalado, e o segundo é resultado do processo de desidroxilação da caulinita, em 516 °C (10 %).

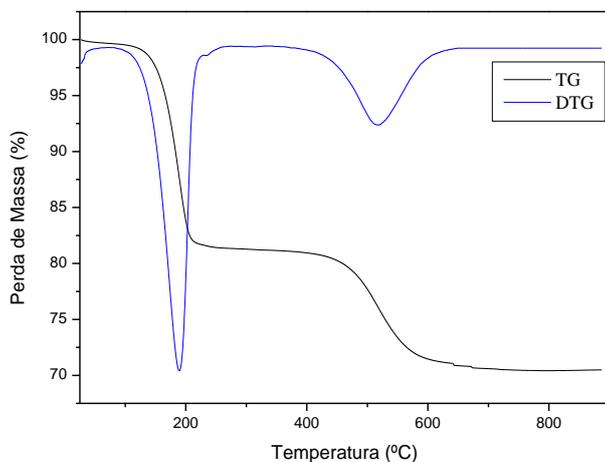


Figura 2. Curvas (TG, DTG) da caulinita Intercalada com DMSO, obtidas em atmosfera oxidante com razão de aquecimento de 20° C/min.

A Figura 3 apresenta as curvas de TG e DTG da Ka-TRIS, foi possível notar 4 estágios significativos de perda de massa: o primeiro, próximo a 100°C (2 %), é atribuído a eliminação de água e solvente remanescentes da lavagem; o segundo estágio, em 252°C (3 %), é atribuído a decomposição do TRIS intercalado à caulinita; o terceiro estágio, em 330°C (5%), é atribuído a decomposição do TRIS funcionalizado à caulinita e o quarto estágio de perda, em 490°C, é atribuído a desidroxilação da caulinita. A temperatura de

desidroxilação na caulinita funcionalizada é menor que na amostra purificada e também menor do que na amostra intercalada com DMSO, este efeito é comumente observado em amostras funcionalizadas, como relatado por de Faria (2009), de Faria *et al.* (2010), Tunney e Detellier (1994) e Letaief *et al.* (2008).

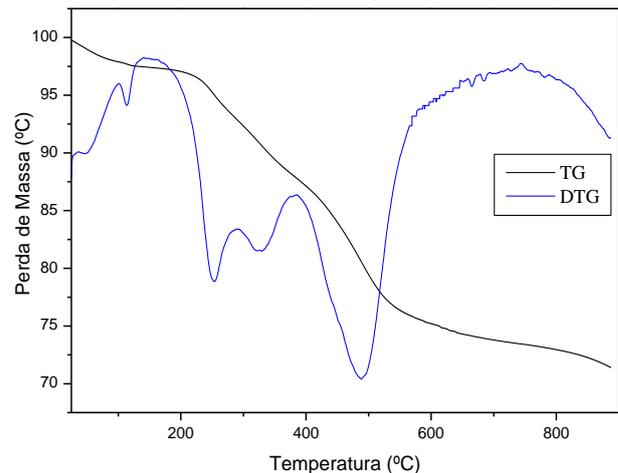


Figura 3. Curvas (TG, DTG) da caulinita funcionalizada com TRIS, obtidas em atmosfera oxidante com razão de aquecimento de 20 °C/min

3.1.3- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho: Os espectros de absorção na região do infravermelho, apresentados na Figura 4, comprovam a funcionalização da caulinita pelo TRIS, uma vez que no material Ka-TRIS aparecem bandas características dos grupamentos C-H, em 1419, 1471, 2879 e 2935 cm^{-1} , presentes no TRIS que estão ausentes na Ka, comprovando a inserção de moléculas de TRIS na caulinita (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010, Oliveira 2009, Elbokl e Detellier 2008)

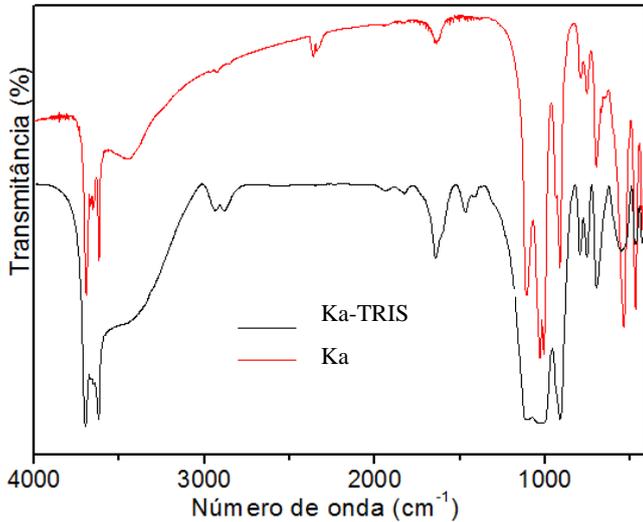


Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho da caulinita funcionalizada com TRIS

Além disso outras bandas que comprovam a funcionalização da caulinita pelo TRIS são observadas na região das vibrações interlamelares dos grupos OH e Al-OH da argila, a ausência da banda referente ao aluminol intralamelar, em 938 cm^{-1} , evidencia a condensação dos grupos OH e a formação de ligação covalente Al-O-C referente ao processo de funcionalização e a banda referente ao grupamento amina, em 1641 cm^{-1} , que está ausente no Ka e presente no Ka-TRIS, comprovando a inserção do TRIS na caulinita. (de Faria 2009, de Faria *et al.* 2010).

3.2- Resultados de adsorção

3.2.1- Cinética de adsorção: As curvas cinéticas para o azul de metileno nas matrizes ka e ka-TRIS são apresentadas nas Figuras 5 e 6 respectivamente.

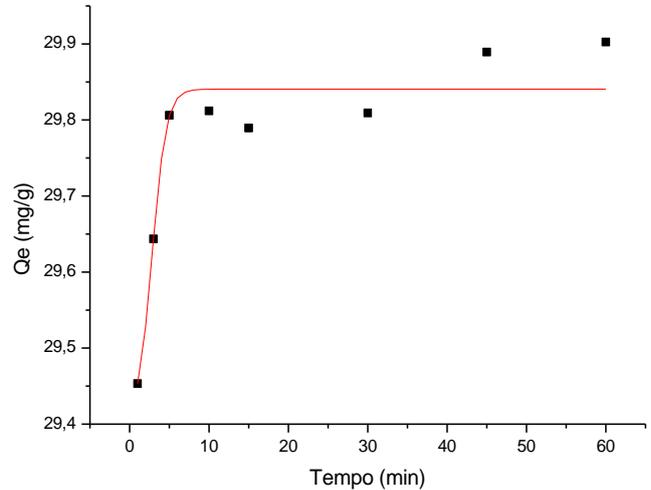


Figura 5. Cinética de adsorção da matriz ka com o azul de metileno.

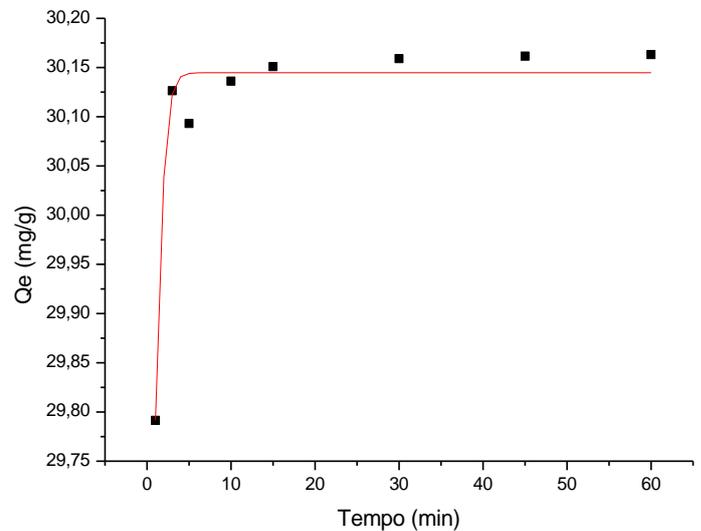


Figura 6. Cinética de adsorção da matriz ka-TRIS com o azul de metileno

As Figuras 7 e 8 demonstram a cinética química com o corante Orange II das matrizes Ka e Ka-TRIS, respectivamente.

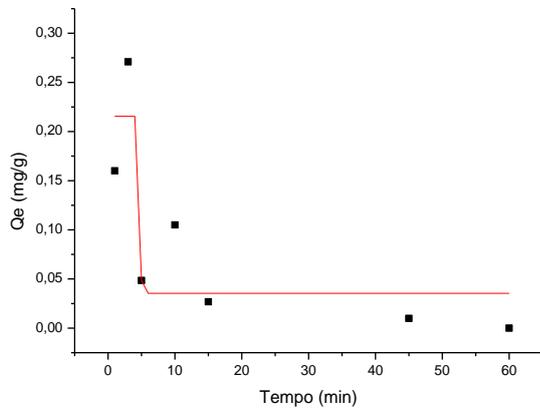


Figura 7. Cinética de adsorção da matriz ka com o Orange II

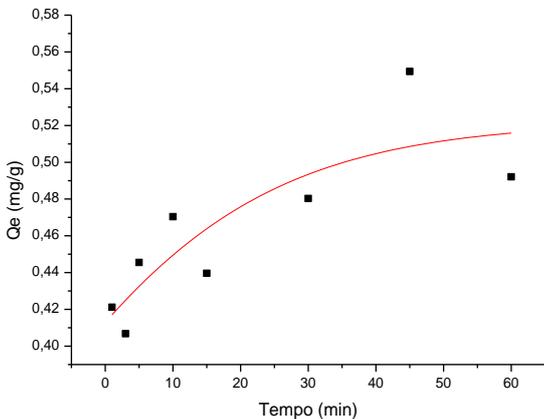


Figura 8 . Cinética de adsorção da matriz ka-TRIS com o Orange II

3.2.2- Equilíbrio de adsorção: As Figuras 9 e 10 apresentam os gráficos de equilíbrio de adsorção para o corante azul de metileno com os adsorvente ka e ka-TRIS

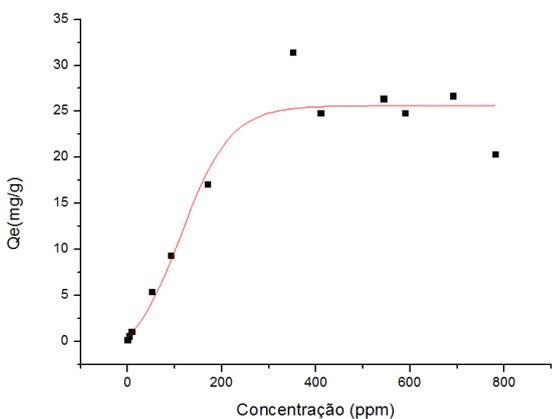


Figura 9. Equilíbrio de adsorção da matriz Ka com azul de metileno

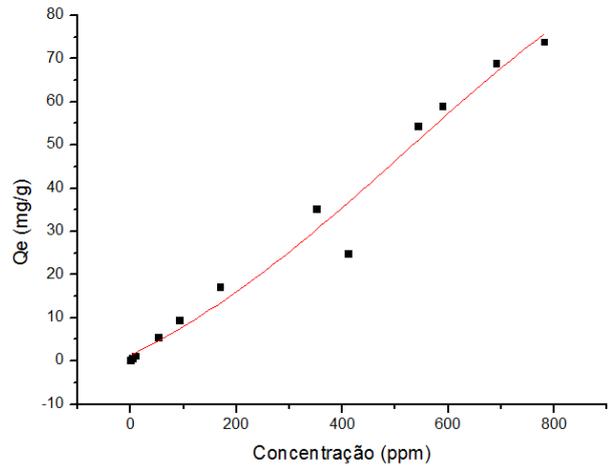


Figura 10. Equilíbrio de adsorção da matriz Ka-TRIS com azul de metileno

Giles e Smith (1973), enquadraram modelos isotermas de adsorção em quatro categorias (S,L,H,C) estes subdivididos em quatro subgrupos, sendo que dentre as quatro categorias as mais utilizadas para adsorção em materiais argilosos são L e C, sendo L representado em termos matemáticos como Langmuir e Freundlich e C como o modelo linear. A Tabela 2 demonstra as isotermas encontradas classificadas de acordo com Giles e Smith.

Tabela 2. Classificação das isotermas encontradas segundo Giles e Smith (1973).

Adsorvente	Azul de metileno	de OrangeII
Ka	L-2	L-2
Ka-TRIS	C-1	C-1

Segundo estudo Rida *et al.* (2013), a capacidade máxima de adsorção para o caulim puro, no corante azul de metileno em uma concentração de 37 ppm, foi de 29,20 mg/g e para a zeólita foi de 33,47 mg/g, pode-se notar a semelhança de resultados, já que a caulinita (Ka) obteve Qe igual a 26,3 mg/g. Outro fator relevante foi o aumento da capacidade máxima de de adsorção para a caulinita funcionalizada (Ka-TRIS) que passou de 26,3 da purificada, para 73,6 mg/g da



funcionalizada. Outros trabalhos como o de Bhattacharyya e Gupta (2008), demonstrou que a modificação da caulinita é viável para a obtenção de um melhor adsorvente, já que para a caulinita purificada, presente no trabalho de citado, o Qe em soluções de Cromio IV foi de 8 mg/g, já a caulinita ativada com ácido foi de 9 mg/g.

4. CONCLUSÃO.

A funcionalização influencia o processo de adsorção. Ressalta-se o resultado apresentado pelo corante catiônico que foi superior a argila purificada e para outros dados apresentados por diferentes matrizes, até mesmo para reconhecidos adsorventes como as zeólitas. O corante aniônico mesmo em baixas concentrações pode ser removido exclusivamente na argila funcionalizada. A adsorção de espécies aniônicas e/ou catiônicas é desejável uma vez que esta característica pode tornar a aplicação tecnológica do material viável. Novos estudos encontram-se em andamento com diferentes corantes e com outros modelos de linearização a fim de se elucidar o mecanismo de adsorção.

5. REFERÊNCIAS

ALBARNAZ, L. D. T.; A jazida de bentonita de Bañados de Medina, Melo Uruguai. Geologia, Mineralogia e aplicações industriais. 2009 Dissertação (Mestrado) – Universidade federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre 2009.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 140, p. 114–131, 2008

de FARIA, E. H.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; VICENTE, M. A.; TRUJULANO, R.; CALEFI, P. S. Novel reactive amino-compound: Tris(hydroxymethyl)aminomethane covalently grafted on kaolinite. *Applied Clay Science*, v.48, p. 516–521, 2010.

de FARIA, E. H.; Estudo das Propriedades Luminescentes e Catalíticas de Materiais Híbridos Obtidos pela Funcionalização de uma Caulinita Natural com Complexos de Ácidos Carboxílicos. Dissertação de doutorado – Universidade de Franca (UNIFRAN). Franca, 2009.

de FARIA, E. H.; LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO R. ; CALEFI, P. S. Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 335 p. 210–215, 2009.

de OLIVEIRA, M. F. D.. Estudo da modificação da bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo. Dissertação de mestrado- Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009

ELBOKL, T. A.; DETELLIER, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.323, p. 338–348, 2008.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Quim. Nova*, v. 26, No. 1, p. 30-35, 2003.

GILES, C. H.; SMITH, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, No. 3, 1974.

ITAGAKI, T.; KURODA, K. Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification *J. Mater. Chem.*, v. 13, p. 1064–1068, 2003.

KICKELBIC, G. Introduction to Hybrid Materials. Hybrid Materials. *Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

LETAIEF, S.; TONLE, I. K.; DIACO, T.; DETELLIER, C. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 95–101, 2008.

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, v. 83–84, p. 99–105, 2013.

SANCHEZ, C.; SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; RIBOT, F.; GROSSO, D. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic–inorganic interfaces. *C. R. Chimie*, v. 6, p. 1131-1151, 2003.

SCHIMMEL, D.; Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. Dissertação de mestrado- Universidade estadual do oeste do Paraná, Toledo, 2008.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova*, v. 32, No. 3, p. 809-817, 2009

TONLÉ, I. K.; DIACO, T. NGAMENI, E.; DETELLIER, C. Nanohybrid Kaolinite-Based Materials Obtained from the Interlayer Grafting of 3-Aminopropyltriethoxysilane and Their Potential Use. as Electrochemical Sensors *Chem. Mater*, v. 19, p. 6629–6636, 2007,

TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C. Preparation and characterization of two distinct ethylene glycol derivatives of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, v. 42, No. 5, p. 552-560, 1994.

VIEIRA, E. G.; Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos funcionalizados com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina: aplicação em adsorção de íons metálicos, pré-concentração e catálise. Dissertação de mestrado – Universidade Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Ilha Solteira, 2013.

6. AGRADECIMENTOS:

FAPESP (13/19523-3), CAPES, CNPq