

PALIGORSQUITA FUNCIONALIZADA COM GRUPAMENTO TIOL APLICADA A ADSORÇÃO DO CORANTE CATIONICO SAFRANINA

E. G. Ricci^{1*}; L. Marçal¹, L.; E. H. de Faria¹, E. H.; K. J. Ciuffi¹

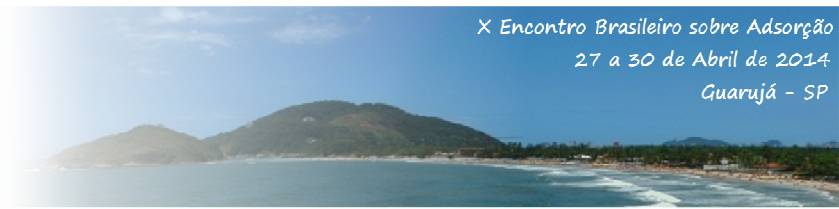
¹Laboratório de Pesquisa Sol Gel-Universidade de Franca
Av. Dr. Armando Sales de Oliveira, 201 - CEP 14404-600-Franca-SP-Brasil
Telefone: (16)3711-8969- Email:emilianericci@unifran.br e/ou ciuffi@unifran.br

RESUMO: Com o crescente desenvolvimento industrial ocorre uma maior emissão de poluentes orgânicos para a atmosfera e conseqüentemente a contaminação das águas naturais acarretando desta maneira um preocupante problema ambiental. Atualmente, um grande desenvolvimento nos processos de adsorção é feito para obtenção de adsorventes alternativos e de baixo custo, por exemplo, o emprego de argilas por apresentar vantagens como disponibilidade abundante, estabilidade química, baixa toxicidade, baixo custo, dentre outras. Neste trabalho, estudou-se a adsorção do corante Safranina (Sa) em argila paligorsquita organofuncionalizada com grupamentos tiol. Essa funcionalização foi comprovada através das técnicas de difração de raios X e a espectroscopia no infravermelho que evidenciaram a ligação do mercaptopropilmetoxisilano (MPTMS) com as moléculas da argila. As cinéticas de adsorção apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem e no estudo de equilíbrio, os dados ajustaram-se melhor à isoterma de Freundlich.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Safranina, estudo cinético e equilíbrio, paligorsquita.

ABSTRACT: With the increasing industrial development greater emission of organic pollutants to the atmosphere and therefore the contamination of natural waters thereby creating a worrying environmental problem. Currently, a great development in the adsorption is done to obtain alternative adsorbents and low cost, for example, by the use of clays have advantages as abundant availability, chemical stability, low toxicity, low cost, among others. In this work, we studied the adsorption of the dye Safranin (Sa) in organically modified clay paligorsquita with thiol groups. This functionalization was confirmed through the techniques of X-ray diffraction and infrared spectroscopy showed that the binding of the mercaptopropilmetoxisilano (MPTMS) molecules with the clay. The kinetics of adsorption showed better fit to the pseudo second order model and the balance study, the data were best fitted to the Freundlich isotherm.

ABSTRACT: Adsorption; Safranin; kinect study and equilibrium; palygorskite.



1. INTRODUÇÃO

Paligorsquita é um argilomineral fibroso, hidratado do tipo 2:1, apresentando uma estrutura cristalina porosa, na qual é constituída por camada em forma de fitas com duas camadas tetraédricas ligadas por uma camada octaédrica central por meio de oxigênios comuns formando uma estrutura fibrosa (Post *et al*, 2007), ou seja, os oxigênios basais do ápice das folhas tetraédricas são invertidos periodicamente com respeito às bases tetraédricas (Chen *et al*, 2007). Enquanto, as folhas octaédricas possuem cátions suspensos na sua esfera, cujo é completado com moléculas de águas coordenadas. As argilas possuem uma capacidade de remoção eficiente, porém limitada devido a sua característica hidrofóbica. Na área da pesquisa, modificações da superfície de argilas naturais são um dos processos mais estudados atualmente por químicos, engenheiros químicos, engenheiros de materiais, dentre outros; uma vez que diferentes aplicações podem ser vislumbradas quando estas superfícies possuem novos grupos funcionais. A modificação pode alterar drasticamente a afinidade química entre as cargas inorgânicas (natureza hidrofílica) e orgânico (predominantemente hidrofóbico) e pode promover ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou ligações covalentes com uma série de moléculas de diferentes características. Desta forma, dentre as matrizes comumente utilizadas as argilas fibrosas, tais como a paligorsquita e sepiolita destacam-se devido a elevada área superficial ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$) e também devido ao ambiente químico formado pelas junções entre as lamelas que resultam numa estrutura altamente porosa que pode favorecer a adsorção seletiva de uma gama de moléculas. Aliado a isto, as questões ambientais que rodeiam a presença de corantes nos efluentes industriais oriundos de efluentes têxteis são um problema persistente para a indústria de corantes, fabricas têxteis, tintureiros e as empresas de tratamento de águas residuais, uma vez que alguns corantes e seus respectivos produtos de degradação podem ser tóxicos e conseqüentemente o seu tratamento não pode depender somente da biodegradação e por esses motivos existem vários estudos sobre métodos físico-químicos para a remoção desses

corantes e dentre estes destaca-se a adsorção, devido a sua simplicidade e eficiência. Neste trabalho modificou-se a argila Paligorsquita por reação com o mercaptopropiltrimetoxissilano, caracterizou-a e foi aplicada como adsorvente para a remoção do corante catiônico safranina.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Preparo do Adsorvente: A argila Paligorsquita, proveniente de Atapulugus, Georgia, USA (Clay Minerals Society), foi previamente purificada (designada Pa-puri) pelo método de dispersão e decantação para a remoção de quartzo e mica.

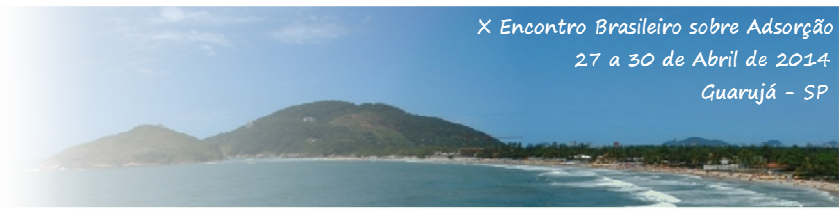
2.1.2 Solução do Adsorvato: Corante Safranina, ou vermelho básico 2, $350,84 \text{ g mol}^{-1}$, ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4$), utilizado principalmente como corante alimentar em aromatizantes, doces e biscoitos, também muito utilizado para o tingimento de algodão, lã, seda, couro e papel (Gupta *et al*, 2006).

2.2. Metodologia

2.2.1 Funcionalização: A argila Pa-puri foi funcionalizada utilizando a metodologia previamente descrita por Tunney e Detellier, 1993, Ávila *et al*, 2010, de Faria *et al*, 2009. O material foi obtido por meio da reação da argila paligorsquita (Pa) na presença do precursor (MPTMS), em meio aquoso, durante 48 h à temperatura ambiente. A razão mássica utilizada de Pa/MPTMS foi 1:2,36. O material resultante foi lavado com etanol e água destilada, seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h, e denominada Pa-MPTMS.

2.2.2 Caracterização A amostra Pa-puri e Pa-MPTMS foram caracterizadas por difração de raios X, análise térmica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

2.2.3 Estudo cinético de adsorção: Para o estudo cinético, inicialmente uma alíquota de 5 ml



da solução do corante safranina (Sa) foi adicionada a 0,05 g de adsorvente e a suspensão foi agitada por intervalos de tempo entre 1 e 180 minutos utilizando uma solução de concentração de 100 ppm do corante safranina a temperatura ambiente (≈ 25 °C). Ao final de cada intervalo de tempo, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação e analisado por espectroscopia na região do ultravioleta visível ($\lambda = 522$ nm). A quantidade de corante adsorvido em cada intervalo de tempo por unidade de massa do adsorvente foi calculado pela equação 01:

$$q_t = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (01)$$

Onde, q_t (mg/g) é a quantidade adsorvida em função do tempo, C_o (mg/L) é a concentração inicial da solução de corante, C_f (mg/L) é a concentração no tempo final, v (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente.

2.2.4 Estudo do equilíbrio Para o estudo da capacidade de adsorção foi adicionado em tubos de ensaio 5 mL da solução de corante variando as concentrações entre 0,5 e 600 ppm e está suspensão foi mantida sob agitação durante o tempo máximo de adsorção, determinado pelo estudo cinético, em seguida o adsorvente foi separado da solução por centrifugação e a concentração do corante presente no sobrenadante foi medida utilizando o espectrofotômetro de adsorção na região do UV-Vis. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi calculada utilizando a equação 02:

$$q_e = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (02)$$

Onde, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida em função do tempo, C_o (mg/L) é a concentração inicial da solução de corante, C_f (mg/L) é a concentração equilíbrio da solução de corante, v

(L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações do material adsorvente

As técnicas de caracterização como difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmaram a funcionalização da paligorsquita como MPTMS.

3.1.1 Difração de Raios X Na figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios-X da Pa-puri e Pa-MPTMS, os mesmos revelam uma pequena redução da intensidade relativa à reflexão 001 com espaçamento basal de 12,09 Å para as amostras, o que indica que a ligação com o precursor (MPTMS) sobre a superfície das partículas ou nos canais que induz a redução da ordem estrutural das argilas.

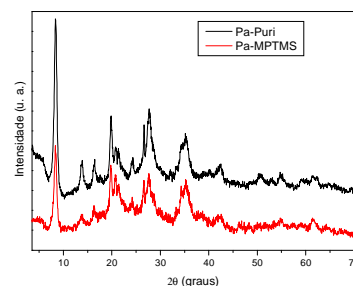


Figura 1: Difratogramas obtido por difração de raios X para a Pa-puri e Pa-MPTMS

3.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho Na Figura 2 estão apresentados os espectros de adsorção na região do infravermelho da Pa-puri e Pa-MPTMS.

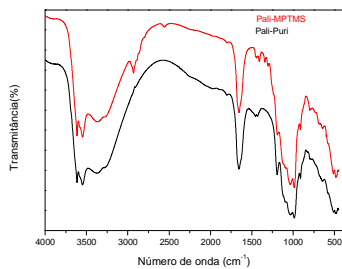
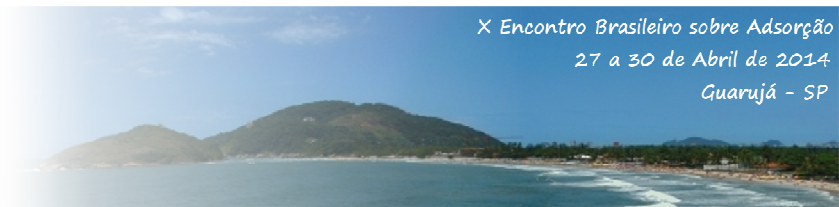


Figura 2: Espectros do infravermelho para as amostras Pa-Puri e Pa-MPTMS

Os espectros IV obtidos para as amostras Pa-Puri e Pa-MPTMS apresentaram vibrações características dos grupos Si-O-Si tetraédricos em $950-1250\text{ cm}^{-1}$ e dos grupos Al-OH octaédricos em 913 cm^{-1} , e Al-Fe-OH, 865 cm^{-1} e 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 MPTMS.

3.2. Estudo cinético

O efeito do tempo de agitação frente a adsorção do corante safranina sobre a argila Pa-MPTMS foi investigado. Para estabelecer o tempo ótimo, ou seja, onde a quantidade de corante adsorvido atinja sua taxa máxima de remoção, ou ainda quando a quantidade de corante adsorvido entre em equilíbrio com a quantidade de corante em solução. O resultado apresentado na Figura 3 indica que o tempo necessário para a adsorção máxima é de 10 minutos. A remoção rápida do adsorvato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes.

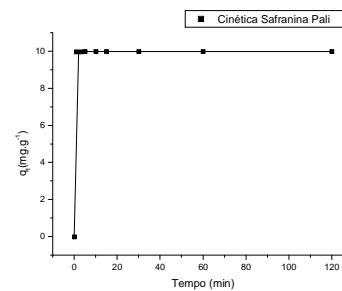


Figura 3: Estudo cinético do corante safranina

3.2.1. Modelos cinéticos O conhecimento da cinética de adsorção é um dos pontos fundamentais para os estudos de adsorção, que constitui o primeiro passo para a investigação e dando evidências da possibilidade de aplicação tecnológica de um adsorvente para uma separação particular. A seguir foram investigados os modelos cinéticos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo primeira ordem é dado pela equação 03:

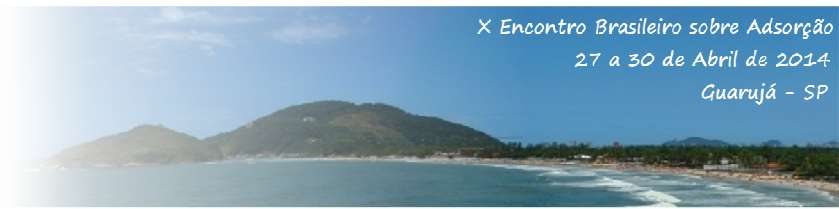
$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_1} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_1} \quad (03)$$

Onde q_1 e q_t são as quantidades de adsorvato adsorvida no equilíbrio e nos variados tempos, respectivamente, e k_1 é a constante de velocidade (min^{-1}) e é calculado a partir do gráfico de $1/q_t$ versus $1/t$.

O modelo pseudo segunda ordem é expresso pela equação 04:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_2^2)} + \frac{t}{q_2} \quad (04)$$

Onde q_2 representa a capacidade máxima de adsorção para o pseudo segunda ordem, q_t é a quantidade adsorvida de corante em equilíbrio



(mg/g) no tempo t (min) e k_2 é a constante de velocidade de adsorção do pseudo segunda ordem.

Os parâmetros cinéticos para a adsorção do corante safranina na argila Pa-MPTMS foram calculadas a partir das equações e estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros da cinética de adsorção para o corante Safranina

Pseudo Primeira ordem			Pseudo Segunda Ordem		
K_1	q_1	R^2	k_2	q_2	R^2
min^{-1}	mg.g^{-1}		$\text{g}/(\text{mg.min})$	mg.g^{-1}	
$2,6 \times 10^{-5}$	9,99	0,81	0,97	-0.06	0,83

Através desses dados e, principalmente pelos valores do coeficiente de correlação, R^2 , observa-se que ocorre um melhor ajuste para o modelo cinético pseudo segunda ordem do que para o pseudo primeira ordem, evidenciando que o processo de adsorção é eficaz. Outros trabalhos também evidenciaram um melhor ajuste ao modelo pseudo segunda ordem, Xue *et al* (2010) estudaram a adsorção de três corantes reativos na argila paligorsquita funcionalizada com APTES, sendo que a adsorção atingiu o equilíbrio em vinte minutos e o modelo pseudo segunda ordem apresentou o melhor ajuste, os coeficientes de correlação foram na faixa de 0,999 e os valores de q_e estavam numa boa concordância com os valores experimentais. Al-Futaisi *et al* (2007) estudaram a adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta utilizando a argila paligorsquita e o estudo cinético verificou que a adsorção dos dois corantes sobre a superfície da paligorsquita são melhores descritas pelo modelo de pseudo segunda ordem apontando a quimiossorção como um mecanismo de controle da velocidade, que indica que o processo é irreversível.

3.3 Estudo do Equilíbrio

Os estudos de equilíbrio fornecem informações fundamentais para se avaliar a afinidade e a capacidade de um adsorvente, que constitui um dos critérios mais importantes na escolha de um adsorvente útil (Hameed *et al*, 2008). Para isso, é feito o estudo das isotermas de adsorção que mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente por meio do equilíbrio entre a concentração na fase fluida e nas partículas adsorventes. A determinação experimental das isotermas de adsorção é o primeiro e fundamental passo para o estudo de um novo adsorvente. As isotermas podem ser classificadas de acordo com suas formas, sendo estas determinadas pelo mecanismo de adsorção e, portanto esta classificação pode ser usada para analisar a natureza da adsorção. Na Figura 4 está apresentada a isoterma do equilíbrio de adsorção do corante Sa o para o adsorvente Pa-MPTMS.

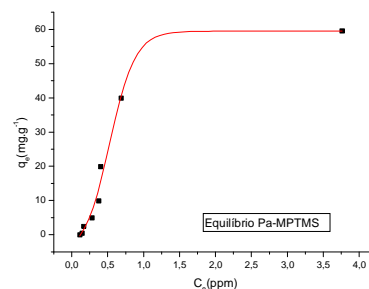
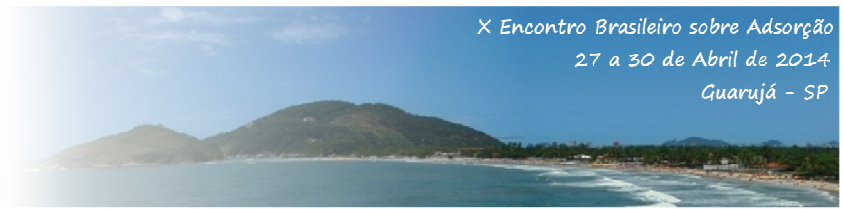


Figura 4: Isoterma experimental de adsorção para o corante safranina para o adsorvente Pa-MPTMS

O adsorvente Pa-MPTMS apresentou capacidade máxima de adsorção de 59,62 mg/g. As concentrações para o estudo do equilíbrio variaram entre 0,5 e 600 ppm, os resultados mostraram que na concentração de 0,5 a eficiência de remoção foi de 78 %, nas concentrações 5 e 10 ppm a eficiência foi 97 %, e nas demais concentrações variou entre 99,3 – 99,9%. Evidenciando dessa maneira que o material é eficiente para a adsorção do corante safranina.

Segundo a classificação proposta por Giles e Smith (1974). Desta forma a isoterma acima foi classificada dentro do grupo L que evidencia à



diminuição da disponibilidade dos sítios ativos e do subgrupo 2 que indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

Os dados de adsorção neste trabalho foram analisados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Freundlich modificado.

A Tabela 2 mostra os modelos isotérmicos de adsorção.

Tabela 2: Modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Freundlich modificado.

Isoterma	Forma Linear
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}$
Freundlich	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$
Freundlich Modificado	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(k_{mf}) + \left(\frac{1}{n_{mf}} - 1\right) \cdot \ln(C_e)$

Onde C_e é a concentração de corante no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L é a constante, q_m é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_F é a constante de Freundlich ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), n_{mf} é o fato de heterogeneidade dos locais de adsorvente (adimensional), K_{mf} é a constante de modificação Freundlich ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

Os dados de adsorção se ajustam melhor ao modelo da isoterma de Freundlich o qual foi evidenciado pelo valor do coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 3: Parâmetros do modelo de Langmuir, Freundlich e modificação de Freundlich para a adsorção da Sa em Pa-MPTMS

Langmuir	Freundlich	Modificação Freundlich
R^2	R^2	R^2
0,702	0,874	0,825
K_L (mol/L)	K_f (mol/L)	K_{mf} (mol/L)
1,113	26,03	6,284
q_m (mg/mL)	n	$1/n_F$
3,978	1,01	1,277

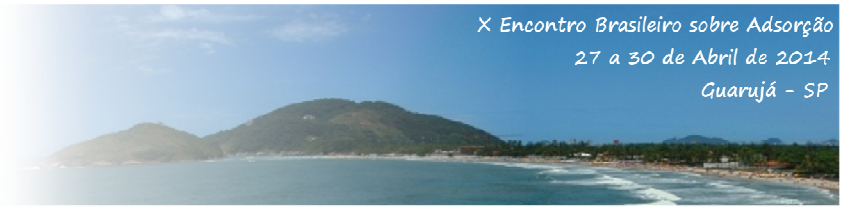
Malekbala *et al* (2012) estudou a adsorção da safranina em rejeitos agrícolas com tratamento alcalinos, e notou-se que os resultados obedeceram ao modelo de Langmuir e foram satisfatórios para cinética e equilíbrio de adsorção, concluindo então a excelente interação entre adsorvente e adsorvato. O estudo feito por de Faria *et al* (2010), utilizando zeólitas sintetizadas para a adsorção da safranina também seguiu o modelo de Langmuir que indicou que o sistema assume a formação de uma monocamada de adsorvato.

No presente estudo, os dados cinéticos ajustaram-se melhor à isoterma de Freundlich, com uma distribuição exponencial de sítios ativos e que se mostra superior à equação de Langmuir para a adsorção de cátions e ânions pela argila. A isoterma da modificação de Freundlich também obteve com considerado coeficiente de correlação comprovando o melhor ajuste ao modelo proposto por Freundlich.

4. CONCLUSÃO

A paligorsquita modificada com MPTMS desempenhou uma ótima capacidade adsorvativa do corante safranina, e mostra-se útil para o tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos tóxicos.

O processo de remoção do corante obedece a cinética de pseudo segunda ordem, com taxa de



remoção na faixa de 99 % mostrando-se um ótimo adsorvente e dentre os três modelos matemáticos calculados para as isotermas, o processo de adsorção do corante safranina na Pa-MPTMS melhor se ajustou ao modelo de Freundlich. Outros modelos matemáticos estão sendo estudados.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-FUTAISI, A., JAMRAH, A.,AL-HANAI, R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* 214, 327-342, 2007.

AVILA, L.R., DE FARIA, E. H., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., CALEFI, P. S., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science (Print)*. v.341, p.186-193, 2010.

CHEN, H.; ZHAO, Y., & WANG, A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 346-350, 2007.

DE FARIA, E.H.; BIZAIA, N.; RICCI, G.P.; CALEFI, P.S.; NASSAR, E.J.; CASTRO, K.A.D.F.; NAKAGAKI, S.; CIUFFI, K.J.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M.A.; GIL, A.; KOROLI, S.A.; *Appl. Mater. Interf.* 11, 2667, 2009.

GILES, C. H.; SMITH D.; *J. Coll. Interf. Sci.* 47, 755-765, 1974

GUPTA, V. K.; MITTAL, AL.; JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S. Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials-activated carbon and activated rice husks. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 80-86, 2006.

HAMEED, B. H.; MAHMOUND, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials* 158, 65-72, 2008.

MALEKBALA, M. R., SOLTANI, S. M., YAZDI, S. K., HOSSEINI, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Safranin Adsorption on Alkali-Treated

Mango Seed Integuments. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 3, 2012.

POST, J. L.; CRAWFORD, S. 2007. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Appl. Clay Scie.* 36: 232-244.

XUE, A., ZHOU, S., ZHAO, Y., LU,X., HAN, P. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Applied Clay Science* 48, 638-640, 2010.