



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**Paligorsquitas pura e modificadas com amino
silanos como sorventes para cátions metálicos e
corantes aniônicos**

ULYSSES VIEIRA DA SILVA FERREIRA

João Pessoa - PB – Brasil

Junho/2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**Paligorsquitas pura e modificadas com amino silanos como
sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos**

ULYSSES VIEIRA DA SILVA FERREIRA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca

João Pessoa - PB – Brasil

Junho/2013

F383p Ferreira, Ulysses Vieira da Silva.

Paligorsquitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos / Ulysses Vieira da Silva Ferreira.- João Pessoa, 2013.

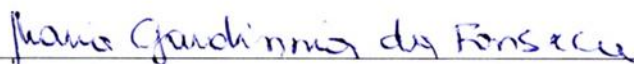
133f. : il.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

Paligorsquitas puras e modificadas com aminosilanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos.

Tese de Doutorado de Ulysses Vieira da Silva Ferreira aprovada pela banca examinadora em 26 de junho de 2013:



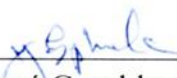
Prof. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Cláudio Airolde
Examinador



Prof. Dra. Ana Paula de Melo Alves
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

Dedico este trabalho a Deus nosso criador, a nossa mãe Maria Santíssima e a minha amada filha, Ana Helena.

Agradecimentos Especiais

- Aos meus pais, **Mário e Teca**, sempre com muita dedicação, trabalho e luta, investiram num futuro melhor para os seus filhos – Jussara, Mário Jr., Ricardo e Ulysses;
- A minha esposa, **Susana**, por apoiar essa conquista e compreender as minhas ausências inúmeras noites, enquanto estava “enfiado” no laboratório;
- Mais uma vez, a minha esposa **Susana**, que nesses últimos dias mudou-se com a nossa filha **Ana Helena** à casa dos seus pais, para que pudesse escrever este trabalho;
- A todos os meus familiares, irmãos, tios, primos e sobrinhos. Em especial a minha tia Graça (**Tigal**), com quem morei durante toda a minha vida de estudante, sem esse apoio não teria chegado até aqui.

Agradecimentos

- À professora Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca pela oportunidade, orientação e compreensão;
- Aos professores da pós-graduação, especialmente a José Geraldo e Ary Maia, pelas valiosas orientações.
- A minha amiga Ana Paula, pessoa que me ajudou a dar os primeiros passos no LCCQS, assim como a amiga Albaneide.
- As amigas Ana Fernanda e Márcia, sempre presentes e prestativas.
- Aos amigos e companheiros inseparáveis Ramon e Vaeudo.
- Ao amigo Oberto, hoje colega de trabalho, por suas valiosas orientações e palavras de incentivo.
- A Iran por sua disponibilidade durante as leituras no absorção atômica.
- A todos os amigos de laboratório: Evandro, Dariston, Ana Fernanda, Camila, Hundemberg, Chico, Josiane, Edson, Ricardo, Franklin, Saloana, Ane, Victor, Márcia, Haryane, André, Vera, Oberto, Kaline, Ramon, Albaneide, Vaeudo, Mirella, Ana Paula, Michelle, Israel, Handerson;
- Ao funcionário da coordenação, Marcos Pequeno, pela amizade, simpatia e prontidão em atender.
- Ao IFRN – Câmpus Pau dos Ferros, representado pelas diretoras Antônia e Amélia, por ceder os laboratórios para o desenvolvimento dessa pesquisa e pelas análises de MEV.
- A todos os colegas de trabalho do IFRN – Câmpus Pau dos Ferros, que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.
- Ao colega de trabalho e grande amigo Rodrigo Vidal pela amizade e apoio.
- À UFG pelas medidas de RMN do estado sólido.

RESUMO

Título: Paligorsquitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos.

Autor: Ulysses Vieira da Silva Ferreira

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Os argilominerais têm sido largamente utilizados na retenção de diversos poluentes. Neste trabalho, a paligorsquita sódica (pali) foi aplicada na remoção dos corantes reativos azul RN, vermelho RB e amarelo GR em soluções aquosas e as formas modificadas com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (Pali-N) e 3-propiletilenodiaminotrimetoxissilano (Pali-NN) foram obtidas. A amostra pali-N foi utilizada na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e dos mesmos corantes. Os fatores como tempo de contato, pH e concentração inicial dos adsorvatos foram investigados. Os diversos sólidos foram caracterizados por análise de composição, difratometria de raios X, ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si , espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas de sorção-dessorção de nitrogênio, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados mostraram que a pali apresentou-se como um argilomineral de elevada pureza, sendo do tipo dioctaédrica com área superficial de $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e constituída por feixes de fibras formando agregados. As amostras modificadas obtiveram graus de imobilização de 0,92 e 0,67 mmol g^{-1} para a pali-N e pali-NN, respectivamente. Os resultados da sorção na amostra pura para os corantes reativos azul RN e vermelho RB mostraram retenções máximas de 55 mg g^{-1} e de 45 mg g^{-1} para o corante reativo amarelo GR. Na amostra pali-N, as capacidades máximas de sorção foram de 120, 110 e 100 mg g^{-1} , para o vermelho reativo RB, azul reativo RN e amarelo reativo GR, respectivamente, sendo que todos esses processos seguiram uma cinética de pseudo 2ª ordem e foram descritos pelo modelo de Langmuir. Nos ensaios de retirada dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em pali-N, as quantidades máximas adsorvidas foram de 0,73, 0,62 e 0,58 mmol g^{-1} , respectivamente. Os dados seguiram o modelo cinético de pseudo 2ª ordem e para os estudos de equilíbrio houve ajuste ao modelo de Langmuir.

Palavras chaves: Paligorsquita, argilominerais, sorção, corantes aniônicos, cátions metálicos.

ABSTRACT

Title: Palygorskite pure and modified with amino silane as sorbents for metal cations and anionic dyes.

Author: Ulysses Vieira da Silva Ferreira

Supervisor: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Clay minerals have been used for adsorption of pollutant substances. In this work, sodium palygorskite (pali) was applied for adsorption of the RN blue, RB red and yellow reactive dyes from aqueous solutions and the modified forms with silanes 3-aminopropyltrimethoxysilane (N) and 3-propylethylenediaminetrimethoxysilane (NN) were obtained. The sample pali-N were utilized for removing Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} cations and the same dyes. The experimental factors as time of contact, pH and initial concentration of the adsorbates were investigated. The solids were characterized using composition chemical analysis, X-ray diffraction, ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption measurements, thermogravimetry, scanning electronic microscopy and C, H, N elemental analysis. The results showed that the precursor pali was pure clay mineral containing traces of quartz. The sample was a dioctahedral type with surface area of $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ constituted of aggregates of fibers. The modified solids showed an immobilization degree of 0.92 and 0.67 mmol g^{-1} for pali-N and pali-NN, respectively. The results of dye adsorption on pure sample showed the maximum retention of 55 mg g^{-1} for reactive blue RN and red RB and 45 mg g^{-1} for reactive yellow GR. For sample pali-N, the maximum adsorption capacities were 120, 110 and 100 mg g^{-1} for red RB, blue RN and yellow GR, respectively, which all processes were described by pseudo-second-order kinetic and the equilibrium data were fitted to Langmuir model. In the adsorption of metal cation on pali-N, the maximum adsorbed quantities were 0.73, 0.62 and 0.58 mmol g^{-1} for Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} , respectively. The data were fitted to pseudo-second-order kinetic and the equilibrium data were fitted to Langmuir model.

Keywords: Palygorskite, clay mineral, sorption, anionic dye, metal cations.

SUMÁRIO

<i>Capítulo 1</i>	1-1
1.0 Introdução	2
<i>Capítulo 2</i>	2-4
2.0 Revisão Bibliográfica	5
2.1. Filossilicatos – estrutura.....	5
2.2. A carga da lamela	10
2.3. As propriedades dos argilominerais	11
2.3.1. Área superficial específica	11
2.3.2. Capacidade de troca iônica.....	11
2.4. A paligorsquita.....	13
2.5. Processos de Adsorção.....	15
2.5.1. Isotermas de adsorção	17
2.5.1.1. Isotermas de Langmuir	17
2.5.1.2. Isotermas de Freundlich.....	19
2.5.2. Cinética nos processos adsorptivos	19
2.5.2.1. Modelo cinético de pseudo 1ª ordem.....	20
2.5.2.2. Modelo cinético de pseudo 2ª ordem.....	21
2.5.2.3. Modelo cinético da difusão intrapartícula	22
2.6. A utilização dos argilominerais como adsorvente de substâncias poluentes.....	22
2.6.1. Paligorsquita utilizada na adsorção de metais tóxicos	25
2.6.2. Paligorsquita utilizada na adsorção de corantes industriais	27
<i>Capítulo 3</i>	3-30
3.0 OBJETIVOS	31

3.1.	Objetivo geral.....	31
3.2.	Objetivos específicos	31
<i>Capítulo 4.....</i>		<i>4-33</i>
4.0	Procedimento Experimental.....	34
4.1.	Material e substâncias químicas	34
4.2.	Preparação das amostras	36
4.2.1.	Purificação da paligorsquita - Eliminação da matéria orgânica.....	36
4.2.2.	Argila monoiônica	36
4.2.3.	Silanização da paligorsquita sódica	37
4.2.4.	Soluções metálicas	38
4.2.5.	Soluções dos corantes.....	38
4.3.	Ensaio de adsorção	39
4.3.1.	Ensaio de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em pali-N.	39
4.3.2.	Ensaio de adsorção dos corantes azul reativo RB, vermelho reativo RN e amarelo reativo GR em Pali e em Pali- N.	40
4.4.	Técnicas de caracterização	42
4.4.1.	Análise química	42
4.4.2.	Difratometria de Raios X (DRX)	42
4.4.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	42
4.4.4.	Termogravimetria (TG).....	42
4.4.5.	Análise elementar (CHN)	43
4.4.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.4.7.	Medidas de adsorção de nitrogênio	43

4.4.8.	Espectrofotômetro de absorção atômica	43
4.4.9.	Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si	44
<i>Capítulo 5.....</i>		<i>5-45</i>
5.0	Resultados e Discussões	46
5.1.	Caracterização da paligorsquita.....	46
5.1.1.	Composição Química	46
5.1.2.	Adsorção-dessorção de Nitrogênio	47
5.1.2.1.	Área superficial, distribuição de poros e volume de poros.	49
5.1.3.	Difratometria de Raios X.....	50
5.1.4.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	51
5.1.4.1.	Região de alta frequência	52
5.1.4.2.	Região de média frequência.....	53
5.1.4.3.	Região de baixa frequência.....	53
5.1.5.	Termogravimetria	55
5.1.6.	Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si	56
5.1.6.1.	Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al	56
5.1.6.2.	Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si	58
5.1.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.2.	Caracterização da paligorsquita modificada	60
5.2.1.	Análise Elementar – CHN	61
5.2.2.	Difratometria de raios X (DRX)	63
5.2.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	65
5.2.4.	Termogravimetria (TG).....	66
5.3.	Ensaio de adsorção	68

5.3.1.	Adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.	68
5.3.1.1.	Adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N em função do tempo de contato.	69
5.3.1.2.	Estudo Cinético	71
5.3.1.3.	Isotermas de concentração	74
5.3.2.	Adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali.	76
5.3.2.1.	Adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali em função do tempo.	77
5.3.2.2.	Estudo cinético	78
5.3.2.3.	Isotermas de Adsorção	82
5.3.2.3.1.	Otimização do pH	82
5.3.2.3.2.	Isotermas de Concentração	82
5.3.3.	Adsorção dos corantes azul reativo RB, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali – N.	85
5.3.3.1.	Adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali – N em função do tempo.	87
5.3.3.2.	Estudo cinético	88
5.3.3.3.	Isotermas de Adsorção	91
5.3.3.3.1.	Otimização do pH	91
5.3.3.3.2.	Isotermas de Concentração	92
Capítulo 6.		6-96
6.0	Conclusões	97
Capítulo 7.		7-99
7.0	Referências Bibliográficas	100

Lista de Figuras

Figura 2.1 (a) Tetraedro $[TO_4]$, onde Oa e Ob representam os átomos de oxigênio apical e basal, respectivamente; (b) Folha tetraédrica, a e b, referem-se aos parâmetros da célula unitária. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.	6
Figura 2.2 (a) Ooct (OH) orientação cis-octaedro e orientação trans-octaedro; (b) localização dos sítios cis e trans na folha octaédrica. Oa e Ob referem-se aos átomos de oxigênio basal e apical, respectivamente. a e b referem-se aos parâmetros da célula unitária. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.	7
Figura 2.3 Modelos da estrutura 1:1 e 2:1. T e M indicam, respectivamente, os cátions tetraédricos e octaédricos. Oa, Ob e Ooct referem-se respectivamente, oxigênio tetraédrico apical, oxigênio tetraédrico basal e ânion octaédrico, OH. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.	8
Figura 2.4 (a) folha trioctaédrica; (b) folha dioctaédrica. Oa representam os átomos de oxigênios apicais compartilhados na folha tetraédrica e Ooct são os sítios aniônicos compartilhados entre os octaedros adjacentes. a e b são os parâmetros da célula unitária. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.	9
Figura 2.5 Visão geral da estrutura de um mineral argiloso, incluindo a presença dos cátions trocáveis no espaço interlamelar.	10
Figura 2.6 Detalhes da estrutura cristalina da paligorsquita.	14
Figura 2.7 Esquema representativo de uma partícula no interior do sólido, cuja força resultante, R, é igual a zero (a), partícula na superfície do sólido, cuja força resultante, R, é diferente de zero (b); interação do substrato com a partícula da superfície (c).....	16

Figura 2.8 Ilustração da interação do agente sililante a superfície de um argilomineral.....	24
Figura 4.1 Estruturas dos corantes reativos aniônicos.	35
Figura 4.2 Resumo da metodologia utilizada na obtenção da paligorsquita sódica.	37
Figura 4.3 Resumo da metodologia utilizada na obtenção da Pali-N e Pali-NN.....	38
Figura 4.4 Curvas de calibração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo Reativo GR (AR).	41
Figura 5.1 Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ da paligorsquita	48
Figura 5.2 Distribuição de diâmetro de poro da paligorsquita pelo método BJH.....	49
Figura 5.3 Difratoograma de Raios X da paligorsquita pura.....	50
Figura 5.4 Espectro de absorção na região do infravermelho da paligorsquita.....	51
Figura 5.5 Espectro da paligorsquita na região de alta frequência, 3700 – 3200 cm ⁻¹	52
Figura 5.6 Espectro da paligorsquita na região de média frequência, 1700 – 1600 cm ⁻¹	53
Figura 5.7 Espectro da paligorsquita na região de baixa frequência, 1400 – 400 cm ⁻¹	54
Figura 5.8 Curva termogravimétrica da paligorsquita.	55
Figura 5.9 Espectro de RMN de ²⁷ Al da paligorsquita. * Bandas laterais. .	57

Figura 5.10 Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si da paligorsquita.....	59
Figura 5.11 Imagens de MEV da paligorsquita.	60
Figura 5.12 Ilustração do modo de interação entre a paligorsquita e 3-aminopropiltrimetoxissilano	62
Figura 5.13 Ilustração do modo de interação entre a paligorsquita e 3-propiletilenodiaminotrimetoxissilano	62
Figura 5.14 Difrátogramas de Raios – X da (a) pali, (b) pali-N e (c) pali-NN.....	63
Figura 5.15 Espectros de infravermelho da (a) pali, (b) pali-N e (c) pali-NN.....	66
Figura 5.16 Curvas termogravimétricas da (a) pali, (b) pali-N e (c) pali-NN.....	67
Figura 5.17 Esquema ilustrativo do modo de interação entre os íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.	69
Figura 5.18 Isotermas de tempo para retenção dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} na concentração de $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a $298 \text{ K} \pm 1$ na matriz Pali-N.	70
Figura 5.19 Ilustração do modo de interação do íon Co^{2+} com a amostra pali-N.....	71
Figura 5.20 Cinética de pseudo 1ª ordem para adsorção a 298 K dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.	71
Figura 5.21 Cinética de pseudo 2ª ordem para adsorção a 298 K dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.	72
Figura 5.22 Difusão intrapartícula para adsorção a 298 K dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.....	72

Figura 5.23 Isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} em Pali-N a 298 K ± 1 .	74
Figura 5.24 Formas linearizadas da isoterma de concentração dos íons Co^{2+} em pali-N a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich.	75
Figura 5.25 Esquema ilustrativo do modo de interação dos corantes aniônicos com a superfície da pali.	77
Figura 5.26 Isotermas de tempo para retenção dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e (AR) amarelo reativo GR na concentração de 1000 mg g ⁻¹ a 298 K ± 1 em pali.	78
Figura 5.27 Cinética de pseudo 1ª ordem para adsorção a 298 K dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali.	79
Figura 5.28 Cinética de pseudo 2ª ordem para adsorção a 298 K dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali na concentração de 1000 mg g ⁻¹	79
Figura 5.29 Difusão intrapartícula para adsorção a 298 K dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali.	80
Figura 5.30 Efeito do pH na adsorção dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali.	82
Figura 5.31 Isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali.	83
Figura 5.32 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali para o modelo de Langmuir.	84

Figura 5.33 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali para o modelo de Freundlich.....	84
Figura 5.34 Esquema ilustrativo da interação dos corantes aniônicos com a superfície organofuncionalizada da pali.....	86
Figura 5.35 Isotermas de tempo para retenção dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ a 298 K ±1 em pali-N.	87
Figura 5.36 Cinética de pseudo 1ª ordem para adsorção a 298 K ±1 dos corantes azul reativo RN (AZR) vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali-N.....	89
Figura 5.37 Cinética de pseudo 2ª ordem para adsorção a 298 K ±1 dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali-N.....	89
Figura 5.38 Difusão intrapartícula para adsorção a 298 K ±1 dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali-N.	90
Figura 5.39 Efeito do pH na adsorção dos corantes azul reativo RN (AZR) vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g ⁻¹ em pali-N.	91
Figura 5.40 Isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N.	92
Figura 5.41 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N para o modelo de Langmuir.....	93

Figura 5.42 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR) vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N para o modelo de Freundlich. 94

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4^{4-} . (FONSECA e AIROLDI 2003)	5
Tabela 2.2 Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais (GOMES, 1988).....	13
Tabela 2.3 Principais diferenças entre adsorção física e química.	17
Tabela 5.1 Dados de composição química da paligorsquita	47
Tabela 5.2 Propriedades texturais da paligorsquita	49
Tabela 5.3 Percentual de carbono (C) e nitrogênio (N), Índice de imobilização (I), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica das amostras Pali-N e Pali-NN.	61
Tabela 5.4 Valores de 2θ , d e intensidade (I) para os principais picos das amostras Pali, PaliN e PaliNN.....	65
Tabela 5.5 Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula do processo de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.....	73
Tabela 5.6 Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons Co^{2+} em Pali-N a $298 \text{ K} \pm 1$	76
Tabela 5.7 Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula na remoção dos corantes azul de remazol RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali.	81
Tabela 5.8 Dados obtidos a partir da Equação modificada de Langmuir e Freundlich na adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali.	85

Tabela 5.9 Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula na remoção dos corantes vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali-N. 90

Tabela 5.10 Dados obtidos a partir da Equação modificada de Langmuir e Freundlich na adsorção dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N. 94

Lista de símbolos e abreviatura

- b - Parâmetro associado ao equilíbrio de adsorção segundo modelo de Langmuir
- BET - Área superficial obtida pelo método de Brunner, Emmett and Teller
- C_i - Concentração inicial do adsorvato
- CHN - Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- C_s ou C_e - Concentração de equilíbrio
- CTC - Capacidade de troca catiônica
- DRX - Difratometria de raios-X
- I - Índice de imobilização
- IV - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
- k_i - Constante cinética de difusão intrapartícula
- KF - Constante relacionada com a capacidade de adsorção (Modelo Freundlich)
- k₁ - Constante cinética de pseudo-primeira ordem
- k₂ - Constante cinética de pseudo-segunda ordem
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- N - 3-aminopropiltrimetoxissilano
- NN - 3-propiletenodiaminatrimerotrimetoxissilano
- n - Fator de heterogeneidade que representa a distribuição da ligação segundo modelo Freundlich)
- N_s - Cobertura em monocamada segundo modelo de Langmuir
- O_a - Átomos de oxigênio apical
- O_b - Átomos de oxigênio basal
- O_{oct} - Folha octaédrica
- Pali - Paligorskita Sódica

Pali-N - Paligorsquita modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano

Pali-NN - Paligorsquita modificada com 3-propiletilenodiaminatrimerotossilano

q_e , q_{max} ou N_f - Quantidades adsorvidas por unidade de massa (experimental)

q_{calc} - Quantidades adsorvidas por unidade de massa (calculado)

R^2 - Coeficiente de correlação

RMN - ^{29}Si Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

RMN - ^{27}Al Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

T - Representa um cátion em coordenação tetraédrica

χ^2 - Teste não linear ou qui-quadrado

Capítulo 1

Introdução

1.0 Introdução

Os materiais derivados de argilominerais em suas formas puras e/ou modificadas têm sido objeto de estudo devido à possibilidade de obtenção de sólidos multifuncionais. Estes materiais tem aplicação como suportes catalíticos, cromatográficos, sensores químicos, sorventes de espécies poluentes e mais recentemente dispositivos para carregamento de fármacos. Estes diversos processos envolvem a superfície destes sólidos, de modo, que a reatividade está diretamente relacionada à natureza do aluminossilicato e à presença de hidroxilas. De fato, o entendimento físico-químico da superfície é um fator preponderante, principalmente, nos processos aplicativos envolvendo a interface sólido/líquido.

Nesta direção, a paligorsquita, um argilomineral fibroso do tipo 2:1, tem sido amplamente estudada principalmente para síntese de materiais híbridos visando aplicações catalíticas e sortivas. Este trabalho foca na aplicação para remoção de espécies poluentes como metais e corantes em solução aquosa. Estas espécies ganham os corpos aquáticos através de esgotos domésticos e ou industriais. Neste contexto, as indústrias de mineração exploradoras de metais pesados estão entre as fontes altamente poluentes. Os maiores produtores mundiais dos minérios ricos em metais como cobre, cobalto e níquel são o Chile (RIBEIRO 2012), República Democrática do Congo (FONSECA 2012) e Austrália (SILVA 2012), respectivamente. O Brasil se destaca na produção do níquel cobre, sendo o 7º maior produtor (SILVA 2012). Quando os efluentes dessas indústrias não são corretamente tratados, podem causar sérios danos ao meio ambiente e a saúde dos seres vivos. Quantidades de íons de metais tóxicos como cobre, chumbo, cádmio, níquel, cobalto e mercúrio acima do permitido na corrente sanguínea podem gerar processos inflamatórios, arteriosclerose, anemia, câncer, problemas cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, renais, neurológicos, imunológicos e desenvolvimento de anormalidades.

Outro setor industrial, que gera grandes quantidades de efluentes tóxicos, é o têxtil. Os maiores produtores têxteis mundiais são a China e os Estados Unidos, sendo que o Brasil aparece como o 6º maior produtor. Assim como nos metais, esses efluentes quando não tratados adequadamente geram sérios riscos aos seres vivos e ao meio ambiente como, por exemplo, alterações mutagênicas e efeitos carcinogênicos.

Desta forma, o uso de sorventes de fácil obtenção, baixo custo e de altas seletividades e capacidade sortiva ainda tem sido amplamente estudados. Dentro deste grupo de materiais visando o tratamento dos efluentes estão os argilominerais, pois apresentam largas aplicações em uma variedade extraordinária de reações e processos químicos, tais como, na sorção de metais pesados, de corantes e de pesticidas, quer seja no seu estado natural ou nas suas várias formas modificadas. Além disso, existem outras vantagens no uso dos argilominerais, tais como: abundância no meio ambiente, fácil manipulação e não toxicidade.

Nesse trabalho foi realizada a utilização da paligorsquita da região do Piauí na remoção de íons metálicos e corantes aniônicos. Esse mineral tem características atraentes como larga área superficial, sítios ativos de adsorção disponíveis e os canais zeolíticos, por isso têm mostrado aplicações eficientes diante de vários sistemas de sorção.

Capítulo 2

Revisão

Bibliográfica

2.0 Revisão Bibliográfica

2.1. Filossilicatos – estrutura

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, representados genericamente por $[\text{TO}_4]$, os quais, devido a diferentes arranjos estruturais podem formar diversos grupos de compostos. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, camadas simples, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (MARTÍN et al. 2008, FONSECA e AIROLDI 2003). Os tipos de silicatos são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4^{4-} . (FONSECA e AIROLDI 2003)

Classe	Arranjo dos Tetraedros
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclosilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectosilicatos	Estruturas tridimensionais

Uma classe importante dos silicatos são os filossilicatos, cuja estrutura de átomos está arranjada em folhas. Os filossilicatos ideais são formados por folhas de tetraedros contínuas, onde cada tetraedro consiste em um cátion, T (Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+}), coordenado por quatro átomos de oxigênio. Os tetraedros adjacentes estão unidos através dos oxigênios laterais (basais, Ob) por ligações covalentes, formando

hexágonos bidimensionais infinitos ao longo dos eixos *a* e *b*, Figura 2.1 (BRIGATTI et al, 2006). A estas folhas tetraédricas poderão unir-se folhas octaédricas, M, originando grupos de materiais que irão compor os minerais argilosos.

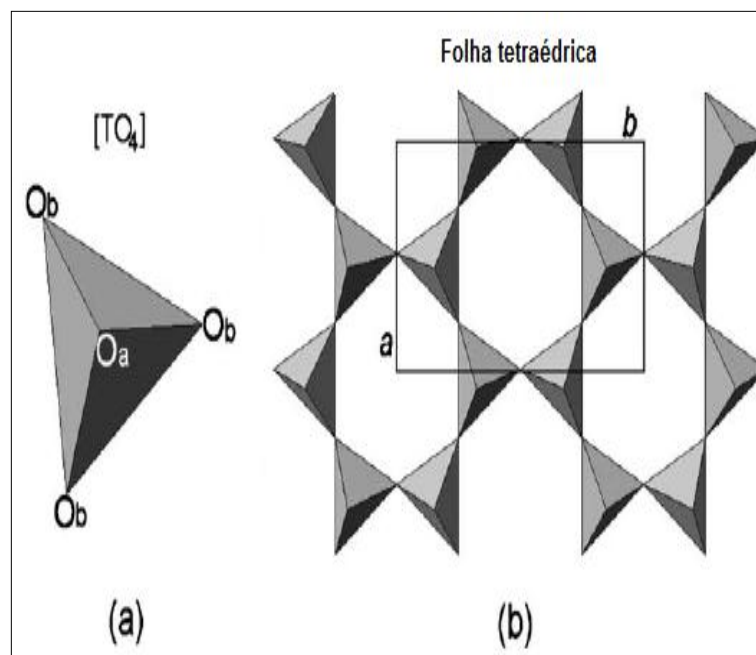


Figura 2.1 (a) Tetraedro [TO₄], onde O_a e O_b representam os átomos de oxigênio apical e basal, respectivamente; (b) Folha tetraédrica, *a* e *b*, referem-se aos parâmetros da célula unitária. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.

Na folha octaédrica, M, formada por cátions metálicos coordenados por ânions OH (O_{oct}), a conexão se dá entre os átomos das extremidades, onde cada folha octaédrica partilhada, forma pseudos hexágonos simétricos. A folha octaédrica apresenta duas tipologias diferentes em relação a posição do OH, a orientação *cis* e a *trans*, Figura 2.2. Os principais cátions octaédricos são Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺, mas outros cátions como Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, V³⁺, Cr³⁺ e Ti³⁺, podem aparecer na composição (BRIGATTI et al, 2006).

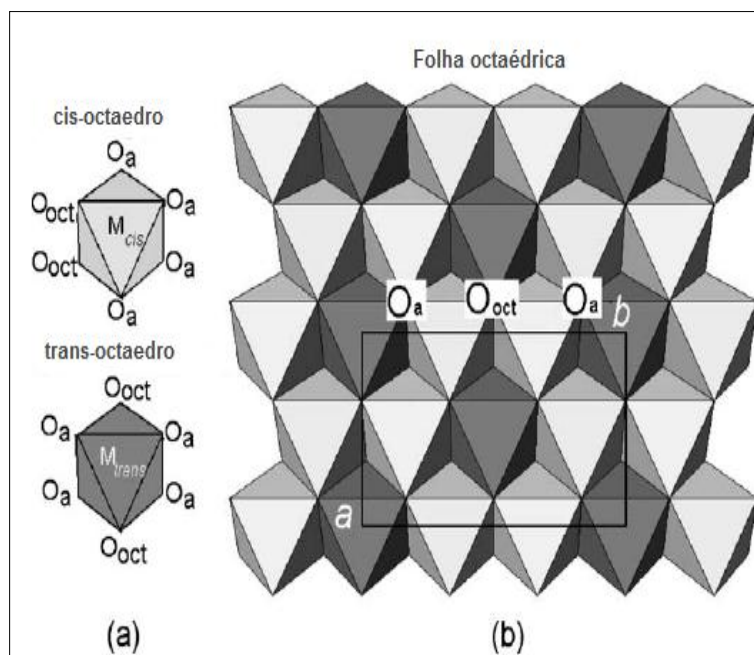


Figura 2.2 (a) O_{oct} (OH) orientação cis-octaedro e orientação trans-octaedro; (b) localização dos sítios cis e trans na folha octaédrica. O_a e O_b referem-se aos átomos de oxigênio basal e apical, respectivamente. a e b referem-se aos parâmetros da célula unitária. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.

Os oxigênios apicais (O_a) da folha tetraédrica apontam em um mesmo sentido e apresentam valências livres, enquanto os cátions metálicos da folha octaédrica apontam para sentidos opostos aos oxigênios da folha tetraédrica estabelecendo ligações covalentes entre si, e formando uma única estrutura, que é classificada de acordo com o número de folhas tetraédricas e octaédricas. As possíveis estruturas são a 1:1 (TM) e 2:1 (TMT). A estrutura 1:1 consiste na repetição de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto a estrutura 2:1 em uma folha octaédrica “ensanduichada” por duas folhas tetraédricas, Figura 2.3. Um lado da superfície pertencente à folha tetraédrica, na estrutura 1:1, consiste inteiramente em átomos de oxigênios basais, O_b , enquanto que, o outro lado da superfície pertencente a folha octaédrica é composta de hidroxilas, O_{oct} , Figura 2.3. Na 2:1, as folhas tetraédricas são invertidas e dois terços dos grupos O_{oct} são substituídos por oxigênios apicais, O_a . Ambas as superfícies de cada lado consistem em oxigênios tetraédricos, O_b , Figura 2.3 (BRIGATTI et al, 2006).

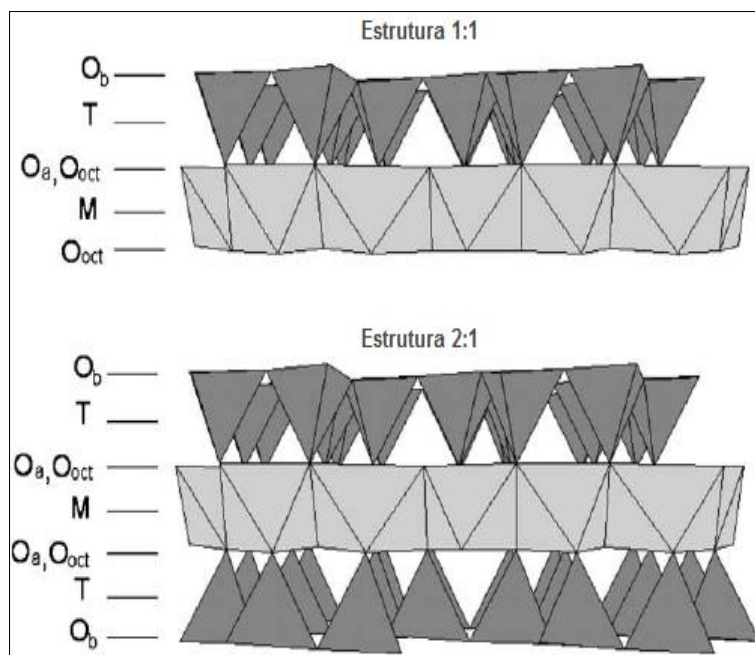


Figura 2.3 Modelos da estrutura 1:1 e 2:1. T e M indicam, respectivamente, os cátions tetraédricos e octaédricos. O_a , O_b e O_{oct} referem-se respectivamente, oxigênio tetraédrico apical, oxigênio tetraédrico basal e ânion octaédrico, OH. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.

A célula unitária de uma estrutura 1:1, consiste de seis sítios octaédricos, sendo quatro com orientação *cis* e dois com orientação *trans*, já a célula unitária do tipo 2:1 é caracterizada por seis sítios tetraédricos e oito sítios octaédricos. Estruturas com todos os seis sítios octaédricos ocupados são chamadas de trioctaédricas, Figura 2.4a, se apenas quatro dos seis são ocupados elas são chamadas de dioctaédricas, Figura 2.4b (BRIGATTI et al, 2006).

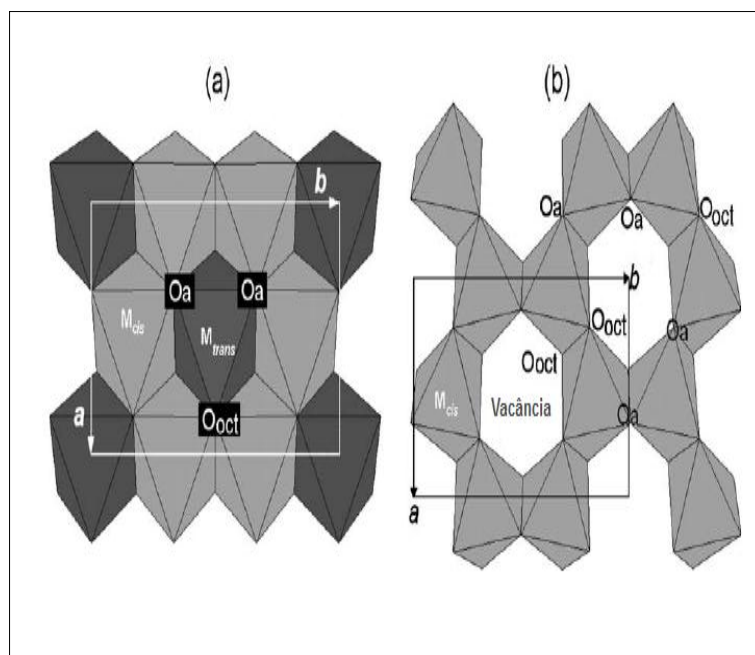


Figura 2.4 (a) folha trioctaédrica; (b) folha dioctaédrica. O_a representam os átomos de oxigênios apicais compartilhados na folha tetraédrica e O_{oct} são os sítios aniônicos compartilhados entre os octaedros adjacentes. a e b são os parâmetros da célula unitária. Adaptado de BRIGATTI et al, 2006.

Baseando-se em todas essas características descritas acima, os argilominerais são classificados em vários grupos: i) grupo da caolinita e serpentina, filossilicatos com duas folhas, com a razão T:O 1:1 e a carga da célula unitária é 0; ii) grupo das micas, filossilicatos com três folhas, razão T:O 2:1 e a carga da célula unitária é ≤ 2 ; iii) grupo da vermiculita, filossilicato expansível de três folhas, onde a razão T:O é 2:1, e a carga da célula unitária é entre 1,2 e 1,8; iv) grupo das esmectitias, filossilicatos fortemente expansíveis de três folhas, com razão T:O de 2:1 e a carga da célula unitária é entre 0,5 e 1,2; v) grupo da pirofilita e o grupo do talco, filossilicatos de três folhas não expansíveis, razão T:O igual a 2:1 e a carga da célula unitária é 0; vi) grupo das cloritas, filossilicatos de quatro folhas, onde a razão T:O:O é 2:1:1 e a carga da célula unitária é entre 1,1 e 3,3; vii) grupo paligorsquita e sepiolita, filossilicatos de três folhas, a razão T:O é 2:1, além disso, esses filossilicatos apresentam morfologia fibrosa (LEE, S. M., TIWARI, D. 2012).

2.2. A carga da lamela

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas se unem para formar a lamela, o resultado pode ser uma estrutura eletricamente neutra ou carregada negativamente. A neutralidade elétrica existe se (i) a folha octaédrica contiver cátions trivalentes em dois sítios, com uma vacância no terceiro sítio; (ii) cátions divalentes ocupando todos os sítios octaédricos e (iii) as folhas tetraédricas contiverem Si^{4+} em todos os sítios tetraédricos. Neste caso, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas por interações fracas do tipo van der Waals. Exemplo de minerais argilosos com essas características são o talco e a pirofilita. A lamela terá carga negativa quando (i) ocorre a substituição, as chamadas substituições isomórficas, de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos; (ii) substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de menor carga nos sítios octaédricos e (iii) a presença de vacâncias. Para compensar o excesso de cargas, cátions se ligam no espaço interlamelar ou nos canais, que aumentam a força de interação entre as lamelas, dando a estrutura uma maior rigidez, Figura 2.5 (BRIGATTI et al, 2006). É a partir dessas substituições isomórficas que surgem as principais propriedades dos argilominerais.

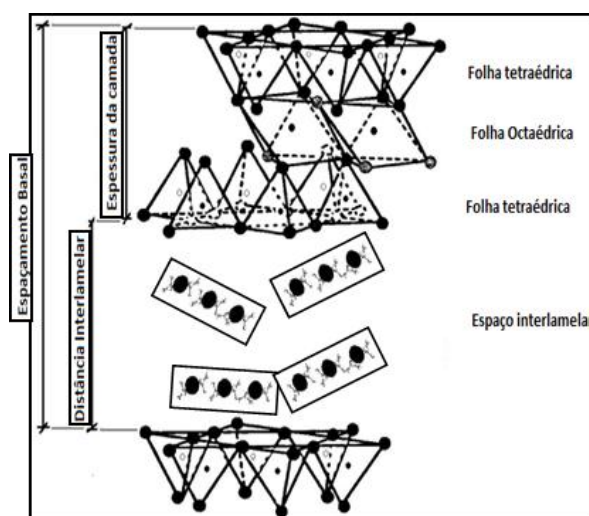


Figura 2.5 Visão geral da estrutura de um mineral argiloso, incluindo a presença dos cátions trocáveis no espaço interlamelar.

2.3. As propriedades dos argilominerais

As propriedades dos argilominerais dependem de fatores como a composição química, a área superficial específica e a capacidade de troca iônica.

2.3.1. Área superficial específica

A superfície específica de um argilomineral é definida como a área da superfície externa e a área da superfície interna das suas partículas constituintes (GOMES, 1988). Determinar a dimensão dessa área é um fator importante para as inúmeras aplicações dos argilominerais, pois é na superfície que acontecem as interações argilomineral-soluções.

A área superficial geralmente é calculada a partir do método BET, desenvolvido para multicamadas e a partir do método de Langmuir, desenvolvido para monocamadas (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987). O argilomineral que apresenta uma das maiores áreas superficiais é a montmorilonita, $150-800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A paligorsquita tem área superficial variando de $120-210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (GOMES, 1988).

2.3.2. Capacidade de troca iônica

Os argilominerais possuem propriedades de trocar íons fixados em sua superfície exterior, nos espaços interlamelares ou em outros lugares acessíveis, como é o caso dos canais da paligorsquita, por outros das soluções envolvidas (GOMES, 1988).

Essas trocas acontecem porque os argilominerais apresentam, em sua maioria, cargas negativas na superfície. Essas cargas são originadas das substituições isomórficas e são fortemente influenciadas pela eletronegatividade dos elementos envolvidos, por exemplo, a carga do oxigênio aumenta nesse sentido $\text{Si} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{Li}$. Já a carga dos átomos de hidrogênio é influenciada pela sua posição na lamela, aqueles que estão

na superfície externa apresentam uma carga maior em relação aos da superfície interna (SCHOONHEYDT E JOHNSTON, 2006).

A capacidade de troca iônica é uma característica importante desses minerais, pois resulta no desequilíbrio de suas cargas elétricas e pode influenciar fortemente suas propriedades físico-químicas. Define-se essa capacidade como o número de íons que pode ser trocado por unidade de massa ou volume do trocador. A troca consiste na substituição de um íon fixo na matriz sólida, por outro presente na solução, como mostra a Equação 2.1.



A capacidade de troca iônica depende tanto das características do trocador como das características daquele que vai ser trocado. A capacidade de troca será maior quando: a carga do íon é alta; os íons a serem trocados apresentam a mesma magnitude de carga e raio iônico e pequeno raio de hidratação.

A capacidade de troca iônica, pode ser catiônica (CTC), quando os íons trocados são cátions e pode ser aniônica (CTA), quando os íons trocados são ânions. A mais comum e mais importante nos argilominerais, é capacidade de troca catiônica.

São vários os métodos utilizados para determinação da capacidade de troca catiônica, porém, os mais utilizados envolvem a substituição dos cátions interlamelares com os cátions que estão em solução. A Tabela 2.2 mostra os valores de CTC para alguns argilominerais.

Tabela 2.2 Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais (GOMES, 1988).

Argilomineral	CTC (mmol g ⁻¹)
Caulinita	3-15
Haloisita	10-40
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorilonita	80 – 200
Paligorsquita	20-35

2.4. A paligorsquita

A paligorsquita foi descoberta por volta de 1860 nas proximidades de Palygorsk, no Distrito de Parm, Rússia (POST e CRAWFORD, 2007). Mais tarde em 1935, Lapparent descobriu um tipo de silicato em Attapulgis, Geórgia (EUA), pensando ser um novo tipo de argilomineral. Porém, por técnicas como raios X, microscopia eletrônica e análise térmica foi verificado que estes minerais diziam respeito à mesma espécie da paligorsquita. O termo atapulgita é muito comum nos Estados Unidos, mas neste trabalho usaremos o termo paligorsquita por ser o mais comum na comunidade científica.

O maior produtor mundial de paligorsquita, com 93%, são os EUA, seguidos pelo Senegal, Espanha, Austrália, África do Sul e Brasil. No Brasil, as primeiras jazidas descobertas datam de 1982 no município de Guadalupe-PI, com minas de aproximadamente 70 km², sendo a sequência argilosa constituída por camadas de paligorsquita e caulinita. Na camada da paligorsquita são encontradas três espécies distintas: São Pedro, Terra Branca e Cemitério. Na espécie São Pedro, a paligorsquita se encontra pura ou associada com minerais de caulinita, esmectita, illita e clorita. A espécie Terra Branca encontrada num local denominado Terra

Branca, tem predominância de 60% de calcita e ainda apresenta fósseis. A espécie Cemitério tem baixa densidade e é constituída por paligorsquita, caulinita, esmectita, illita e clorita (LUZ E ALMEIDA, 2005).

A paligorsquita é um filossilicato do tipo 2:1, onde suas aplicações tecnológicas estão baseadas nas suas propriedades físicas, composição, área superficial, porosidade e especialmente na sua estrutura fibrosa. Esta estrutura fibrosa é formada porque as folhas tetraédricas são periodicamente invertidas em relação à sua base (SUÁREZ e GARCIA-ROMERO, 2006). Essa inversão nas folhas tetraédricas promove dois fatores positivos na estrutura da paligorsquita, o primeiro é que os oxigênios apicais não serão compartilhados de forma contínua na folha, o que resulta na formação dos canais zeolíticos e o segundo as folhas octaédricas têm a sua continuidade interrompida, fazendo com que alguns dos seus cátions apontem para o interior dos canais (AUGSBURGER et al. 1998 e (KREKELER e GUGGENHEIM, 2008), como mostra a Figura 2.6.

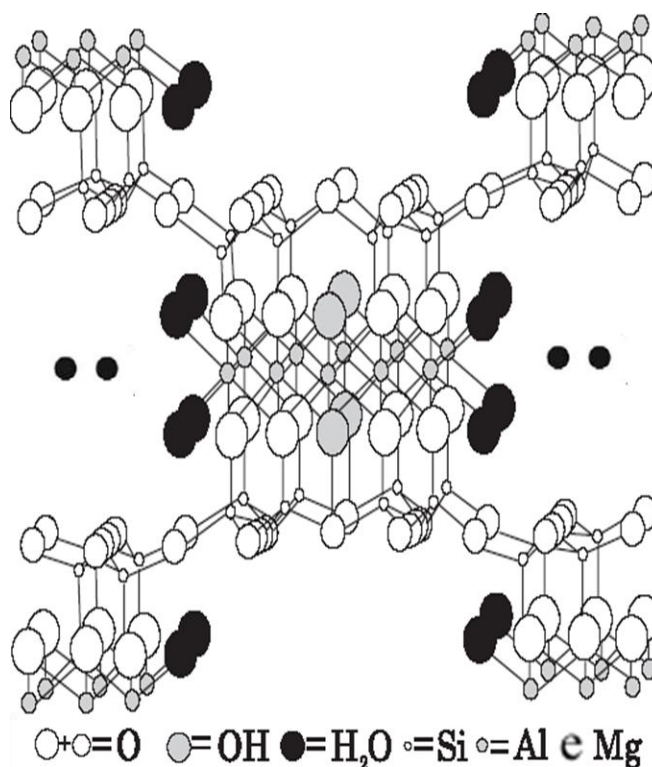


Figura 2.6 Detalhes da estrutura cristalina da paligorsquita.

Das cinco posições disponíveis na folha octaédrica, apenas quatro estão preenchidas, tornando a paligorsquita um mineral intermediário entre dioctaédrico e trioctaédrico. Outra característica que chama atenção na sua estrutura é quantidade de águas. Existem três tipos de água: água estrutural (-OH), água de coordenação ou ligação (-OH₂) e a água zeolítica (H₂O). A água estrutural localiza-se no centro da folha octaédrica, a água de coordenação é a que completa a esfera de coordenação dos cátions octaédricos externos e a água zeolítica é encontrada dentro dos canais da paligorsquita, e hidratam os cátions trocáveis localizados em seu interior (SUÁREZ e GARCIA-ROMERO, 2006).

A existência dessas fibras e canais dá a paligorsquita uma capacidade de sorção relativamente larga, quando comparada com a caulinita e próxima a da também fibrosa clorita, conforme dados da Tabela 2.2. A superfície fibrosa contém grupos silanóis, água estrutural e átomos de oxigênio, que permitem a interação com moléculas orgânicas e cátions. Já os canais zeolíticos permitem a troca de cátions metálicos M⁺ e M²⁺ por outros cátions metálicos ou por outros cátions complexos e pequenos como o NH₄⁺. Boa parte das moléculas orgânicas não conseguem entrar nos canais da paligorsquita porque são consideradas demasiadamente longas, por isso não se envolvem em reações de troca por organocátions. Outro aspecto é que a natureza exata da interação das moléculas orgânicas no interior dos canais é desconhecida (KREKELER e GUGGENHEIM, 2008).

2.5. Processos de Adsorção

A interação de partículas com a superfície dos sólidos é chamada de adsorção. A substância que é adsorvida é chamada de adsorvato (ou substrato) e o material sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

As partículas localizadas no interior do sólido encontram-se em equilíbrio, pois o somatório das forças existentes sobre elas é zero, como

mostra a Figura 2.7a. Já as partículas situadas na superfície da estrutura apresentam uma força resultante diferente de zero, que causa um desequilíbrio energético nessa região (CIOLA, 1981), como mostra Figura 2.7b. Esse desequilíbrio energético é o motivo pelo qual as partículas dos diversos substratos interagem com a superfície dos sólidos, Figura 2.7c.

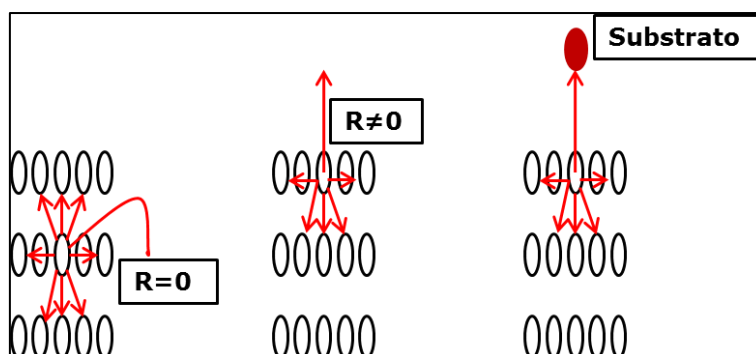


Figura 2.7 Esquema representativo de uma partícula no interior do sólido, cuja força resultante, R , é igual a zero (a), partícula na superfície do sólido, cuja força resultante, R , é diferente de zero (b); interação do substrato com a partícula da superfície (c).

São dois os tipos de adsorção, a adsorção física, que envolve uma interação do tipo de van der Waals, de longo alcance e fraca, cuja energia nesse tipo de adsorção está na mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação, em torno de 20 kJ mol^{-1} . A acomodação do adsorvato ocorre pelo deslocamento da molécula sobre a superfície do sólido, que perde energia até que ocorra a adsorção. Essa perda de energia é insuficiente para romper as ligações químicas, por isso as estruturas preservam as suas propriedades (FOUST, 1982). O outro tipo é a adsorção química, que é caracterizada pela formação de uma ligação química, por isso mais forte que a adsorção física, com entalpia na ordem de grandeza de 200 kJ mol^{-1} . Sendo assim, em uma adsorção química as espécies adsorvidas são decompostas, alterando suas propriedades iniciais (FOUST, 1982). As principais diferenças entre a adsorção física e química estão resumidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Principais diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Interação de van der Waals	Interações eletrostáticas e ligações covalentes
Entalpia de adsorção 20 kJ mol ⁻¹	Entalpia de adsorção 200 kJ mol ⁻¹
Fenômeno Geral	Fenômeno Específico
Facilmente Removido	Removido por ataques químicos
Formação multicamada	Formação monocamada
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente não sofre modificação	Adsorvente sofre modificação

2.5.1. Isotermas de adsorção

Independente do tipo de adsorção, química ou física, o substrato livre e o substrato adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, por isso, relacionando a quantidade molar, n , adsorvida com a pressão (sendo um substrato gasoso), a uma temperatura constante, obtém-se uma isoterma de adsorção (TEIXEIRA et al. 2001).

Vários são os modelos matemáticos utilizados para descrever as isotermas de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. Os mais utilizados são os modelos de Langmuir e Freundlich, conhecidos como isotermas de Langmuir e Freundlich.

2.5.1.1. Isotermas de Langmuir

Dentre os diferentes tipos de modelo de adsorção desenvolvidos para explicar o fenômeno de adsorção de um gás sobre uma superfície, o modelo de Langmuir recebe grande aceitação até os dias atuais devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade máxima

de adsorção (LANGMUIR, 1918). O modelo Langmuir admite que a superfície do sólido é homogênea, que todos os sítios de adsorção são equivalentes, que o grau de recobrimento da superfície deve ser igual a uma monocamada e que uma molécula ao ser adsorvida não interfere na ocupação do sítio vizinho, ou seja, não existe interação entre as moléculas adsorvidas (ADAMSON, 1990). A adsorção em solução é de grande importância prática e o modelo de monocamada de Langmuir é bastante utilizado para esse propósito. Porém, a adsorção em solução é um processo mais complicado que uma adsorção gás - sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema, como interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorvato, as quais devem ser consideradas ao se analisar cuidadosamente sistemas desse tipo.

A Equação de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é dada através da seguinte Equação:

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_s}{(1 + b C_s)} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

onde b está relacionado com a energia de ligação, C_s é a concentração do adsorvato remanescente em solução (mg dm^{-3}) após o equilíbrio da reação, q_e é a quantidade adsorvida pela matriz e $q_{\max}$ indica a capacidade máxima de adsorção do sólido. Invertendo a Equação e multiplicando a Equação resultante por C_s temos a Equação linearizada de Langmuir:

$$\frac{C_s}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_s}{q_{\max}} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

A grandeza matemática C_s/q_e é uma variável dependente e C_s é uma variável independente. Utilizando a Equação linearizada obtêm-se os valores de b e $q_{\max}$, onde $1/bq_{\max}$ é o coeficiente linear e $1/q_{\max}$ é o coeficiente angular da reta. Consideramos $q_{\max}$, como sendo a quantidade

máxima adsorvida por grama de matriz (mg g^{-1}), que depende do número de sítios de adsorção.

2.5.1.2. Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre numa superfície heterogênea e com uma distribuição exponencial dos vários tipos de sítios de adsorção com energias diferentes.

A Equação de Freundlich (SHEINDORF et al, 1981) é representada por:

$$q_e = k_f C_s^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

onde k_f sugere a interação com os sítios e n indica o grau de heterogeneidade dos sítios energéticos. Na forma logarítmica a Equação fica:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_s \quad \text{Eq. (2.5)}$$

O gráfico $\log q_e$ versus $\log C_s$ permite por regressão linear obter os valores de k_f e n , onde $\log k_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular. Valores do parâmetro $n > 1$ indica a elevada heterogeneidade em relação aos sítios (INSKEEP, BAHAM, 1983).

2.5.2. Cinética nos processos adsortivos

A taxa em que as partículas do adsorvato são transferidas da solução para a superfície do adsorvente determina a cinética da adsorção bem como a eficiência da adsorção (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011). O processo de adsorção segue três etapas:

- I. Transporte do adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente;
- II. Passagem através do filme líquido junto a superfície do sólido;

III. Interações com os sítios ativos da superfície levando a adsorção, quando a interação é forte entre adsorvato e adsorvente considera-se a formação de uma ligação covalente.

Quando o primeiro passo é o mais lento, este será determinante na taxa global de interações e da cinética do processo de adsorção. Se o segundo passo for o mais lento, o processo físico de difusão através do filme líquido influencia no processo de adsorção e, a eficiência da interação do adsorvato com o adsorvente pode ser melhorada. Apenas quando o terceiro passo é o mais lento, o processo de adsorção é controlado por um processo químico e a eficiência pode ser influenciada para controlar as interações (GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011).

A cinética determina a interação dos processos físico-químicos para o entendimento dos fatores que influenciam a velocidade da reação. A compreensão da cinética química necessita do monitoramento das condições experimentais.

Com o intuito de se investigar a cinética de adsorção envolvida nas interações estudadas e verificar qual modelo se ajustará melhor aos dados experimentais foram usados os modelos descritos a seguir.

2.5.2.1. Modelo cinético de pseudo 1ª ordem

A Equação Lagergreen é o mais antigo exemplo usado para descrever a cinética de adsorção no sistema sólido-líquido e tem sido usada dentre muitas equações para a determinação da cinética de pseudo 1ª ordem. É descrita pela Equação de LAGERGREEN , desenvolvida em 1898:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. (2.6)}$$

Para facilitar o uso desta Equação, se faz necessário a integração da Equação e considera-se as condições de $t=0$, $q_t=0$, $t=t$, $q_t=q_t$, como resultado temos:

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. (2.7)}$$

onde k_1 representa a constante de velocidade de pseudo 1ª ordem e q_e e qt são os valores das quantidades adsorvidas por unidade de massa no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

A forma linearizada por meio do gráfico $\ln (q_e - qt)$ versus t permite a determinação dos valores de q_e e k_1 . Segundo Aksu esta Equação não apresenta bons ajustes para todo o tempo de reação, sendo geralmente aplicado para os primeiros 20 a 30 minutos de interação (AKSU, 2001).

O valor da constante de velocidade é obtido a partir do coeficiente angular da reta e quando na sua determinação ocorre a influência do pH, não podemos estimá-lo apenas com os dados de equilíbrio (PLAZINSKI et al, 2009).

2.5.2.2. Modelo cinético de pseudo 2ª ordem

A Equação que representa a cinética de 2ª ordem é [HO e MCKAY, 1998] representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_2}{(q_e - qt)^2} \quad \text{Eq. (2.8)}$$

onde k_2 representa constante de velocidade de 2ª ordem. Realizando a separação das variáveis seguida pela integração e aplicação das condições de $t=0$, $qt=0$, $t=t$ e $qt=qt$ obtendo a expressão linear:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad \text{Eq. (2.9)}$$

onde a partir do gráfico t/qt versus t podemos obter os valores de q_e e k_2 , que representam a quantidade adsorvida no equilíbrio e a constante de velocidade de pseudo 2ª ordem. O parâmetro k_2 frequentemente depende da concentração inicial do adsorvato, pH da solução, temperatura e

velocidade de agitação. A Equação mostra que a razão entre o tempo e a quantidade adsorvida em relação ao tempo apresenta uma relação linear.

2.5.2.3. Modelo cinético da difusão intrapartícula

A difusão intrapartícula pode influenciar na velocidade de adsorção do adsorvato. A partir desse modelo é possível identificar a fase que domina o sistema de adsorção do adsorvente, o qual é controlado por três etapas (WEBER e MORRIS, 1963):

a) Etapa linear: tem início com uma rápida difusão na superfície externa da partícula (adsorção instantânea);

b) Etapa limitante: inicia com estágio de adsorção contínua, onde a difusão é a etapa limitante do processo;

c) Etapa de equilíbrio final: tem como início o equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair juntamente com a baixa concentração do adsorvente e uma menor disponibilidade de sítios para a quimissorção.

A Equação a seguir representa o modelo de difusão intrapartícula [WEBER, MORRIS, 1963]:

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad \text{Eq. (2.10)}$$

onde k_{id} é a constante de difusão intrapartícula e C está relacionado com a resistência à difusão. Para a determinação desta constante se faz necessário fazer o gráfico q_t versus $t^{0,5}$ e a partir do coeficiente angular deste obter k_{id} .

2.6. A utilização dos argilominerais como adsorvente de substâncias poluentes.

É largamente conhecida a utilização dos argilominerais como adsorventes de substâncias poluentes, assim como as razões tomadas como base para este fim como grande área superficial, capacidade de

troca iônica e propriedades ácidas. Entende-se como substância poluente qualquer composto inorgânico ou orgânico, que num determinado ambiente possa ser prejudicial aos sistemas biológicos existentes.

As principais substâncias poluentes envolvidas nos processos de adsorção com os argilominerais são os íons de metais tóxicos como Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} os pesticidas, os hidrocarbonetos, os corantes e os compostos fenólicos.

Porém, com o intuito de aumentar as capacidades adsorptivas desses sólidos, procura-se melhorar a reatividade através de modificações físicas, como o tratamento térmico e modificações químicas - adsorção na superfície ou intercalação no espaço interlamelar de pequenas moléculas ou polímeros orgânicos ou por ataque ácido.

Durante o tratamento térmico, as águas adsorvidas e de hidratação, podem ser perdidas, bem como, a depender da temperatura, a folha tetraédrica pode ser destruída. Qualquer desses fenômenos aumenta a área superficial do mineral, com isso aumenta-se o número de sítios ativos para adsorção. As modificações químicas por meio do ataque ácido tem característica similar ao tratamento térmico, aumentar a área superficial do mineral, sendo que envolve a lixiviação dos cátions metálicos da folha octaédrica, e mais uma vez, um número maior de sítios ativos ficam disponíveis. Os processos de adsorção ou intercalação de moléculas orgânicas formam um novo material, que reúne a estabilidade térmica e mecânica do mineral com a versatilidade e reatividade do composto orgânico. Desta forma, todas as suas propriedades reativas podem ser direcionadas para um sistema de adsorção ou para a adsorção de um composto poluente específico.

São vários os trabalhos desenvolvidos usando os argilominerais modificados para adsorção de poluentes, por exemplo, a vermiculita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamonio (HDTMAB) foi utilizada na remoção do corante aniônico vermelho congo (YU et al. 2010).

A montmorilonita modificada com os surfactantes brometo de cetiltrimetilamonio (CTMBA) e estearato de sódio (SSTA) foi empregada na remoção de alaranjado de metila (CHEN et al. 2011). A montmorilonita modificada com mercaptopropiltriethoxissilano foi utilizada na adsorção de metais pesados (GUIMARÃES et al. 2009) e a montmorilonita modificada com dodecilamonio foi empregada na remoção do corante aniônico azul brilhante de remazol (SILVA et al. 2012).

A caulinita foi usada na remoção de íons de chumbo em solução aquosa (Al-HARAHSEH et al. 2009). A montmorilonita e a sepiolita foram modificadas mecanicamente e termicamente para remoção de diuron (MAQUEDA et al. 2012). Os efeitos do tratamento térmico foram avaliados na adsorção de amônia e dióxido de enxofre na paligorsquita (CHEN, et al. 2011).

Dentre as modificações químicas, existe um tipo de reação que se destaca, além disso, será um dos focos desse trabalho, que são as reações de silanização.

As reações de silanização consistem na interação do agente sililante com os grupos silanóis presentes na superfície dos argilominerais através de ligações covalentes como mostra a Figura 2.8. Os agentes sililantes são compostos de fórmula geral, $(X)_3Si(R)Y$, onde X é um grupo alcóxido ($R-O^-$), R é denominado grupo espaçador, normalmente $(CH_2)_3$ e Y que determina a reatividade e aplicabilidade do composto, assume formas variadas, sendo as mais comuns NH_2 , Cl, CN, NCO e SH.

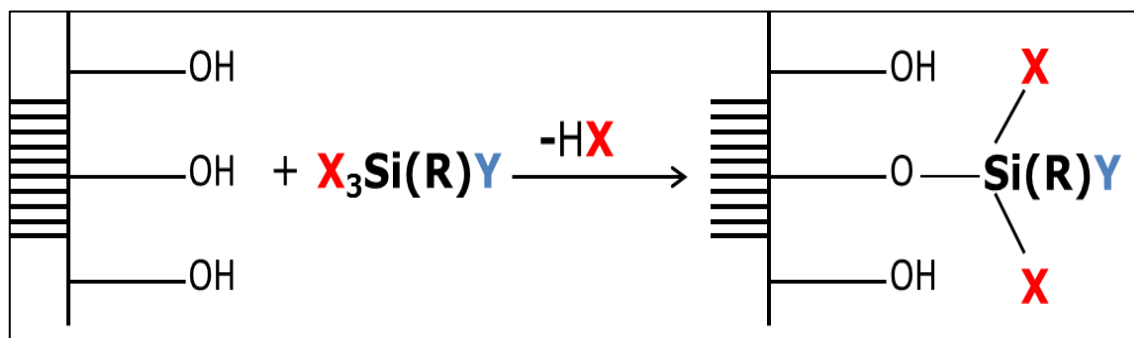


Figura 2.8 Ilustração da interação do agente sililante a superfície de um argilomineral.

Neste trabalho será evidenciada a utilização da paligorsquita pura e modificada na adsorção de metais pesados e corantes aniônicos.

2.6.1. Paligorsquita utilizada na adsorção de metais tóxicos

Os metais tóxicos são componentes presentes em toda a superfície terrestre, porém em baixas concentrações, assim os impactos sobre a saúde humana são poucos ou desprezíveis. As atividades de mineração e extração dos minérios ricos em metais como, cobre, níquel, cobalto, cromo, ferro, chumbo, mercúrio e zinco, têm elevado as suas concentrações nos solos circundantes, nos sedimentos, nos corpos d'água e no ar. Aliado à essa extração, existem os processos industriais, que geram entradas significativas desses metais tóxicos em ambientes locais e globais. Sendo assim, os efeitos prejudiciais à saúde humana associados a exposição a certos metais têm sido motivo de preocupação. Portanto, a redução ou remoção de metais das vias de exposição humana é de interesse científico e político. Um dos métodos utilizados para redução ou remoção dos metais tóxicos é a adsorção sobre argilominerais.

A adsorção de metais na superfície de minerais foi proposta por Goldschmidt nos primeiros anos da década de 1930, quando observou que a concentração de metais na água do mar diminuía com o passar do tempo. Nesse ínterim, vários minerais foram utilizados nesses processos de adsorção, dentre eles a paligorsquita que foi utilizada para desenvolver essa pesquisa. Neste sentido, será apresentada uma breve revisão sobre o uso da paligorsquita na adsorção de metais tóxicos e de corantes.

He et al. 2011, estudaram o efeito do tempo e da concentração na adsorção de $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$ na paligorsquita pura. Segundo os dados, a adsorção de $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$ foi rápida e o equilíbrio alcançado em apenas 3 h indica uma adsorção química. Os três modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula foram aplicados, e obtiveram uma boa correlação, $r^2 = 0,998$, para o modelo de pseudo 2ª ordem, indicando segundo os autores, que a taxa de adsorção do Co^{2+} depende da

concentração dos íons na superfície da paligorsquita. Os dados experimentais das isotermas de adsorção mostram que o processo de adsorção seguiu o modelo de Langmuir. A quantidade máxima adsorvida de Co^{2+} em paligorsquita foi igual $9,02 \text{ mg g}^{-1}$.

CHEN e WANG, 2009, investigaram as características da adsorção de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ em paligorsquita modificada com o polímero poliácridamida. Eles investigaram as condições de adsorção e também a natureza da adsorção do processo com respeito aos aspectos cinéticos e termodinâmicos. O estudo do tempo mostrou que 90 % do Cu^{2+} foi adsorvido nos primeiros 10 min, chegando ao equilíbrio em 90 min e adsorção máxima de 32 mg g^{-1} . Para investigar os mecanismos como transferência de massa e reação, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula. Os coeficientes de correlação mostram valores elevados para os dois primeiros modelos. O coeficiente de correlação para o modelo de difusão intrapartícula foi menor que os dos modelos cinéticos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem, indicando que a adsorção de Cu^{2+} na paligorsquita modificada não seguiu a cinética de difusão.

FAN et al. 2009, estudaram o efeito do pH, da força iônica e temperatura na adsorção de Ni^{2+} em paligorsquita sódica. Baseando-se em NEAMAN e SINGER, 2000, os autores afirmam que a $\text{pH} > 4$ a superfície da paligorsquita é negativa, por isso nessas condições a troca iônica entre Ni^{2+} e a paligorsquita pode aumentar. Logo, quando o processo de adsorção aconteceu a $4 < \text{pH} < 8$ a troca iônica entre o Ni^{2+} e os íons H^+ e/ou com os íons sódio saturados nos sítios da superfície dominaram o processo. Já a $\text{pH} > 8$ a complexação do Ni^{2+} na superfície da paligorsquita foi o principal mecanismo.

2.6.2. Paligorsquita utilizada na adsorção de corantes industriais

Um dos resultados do enorme desenvolvimento industrial mundial é a geração de grande volume de resíduos, que ao serem lançados no ambiente sem tratamento prévio causa-lhe danos muitas vezes irreversíveis (KUNZ et al. 2002). Dentro deste contexto, encontra-se a indústria têxtil, que após o processo de tingimento dos tecidos com os mais variados corantes, lança no meio ambiente vasta quantidade de efluentes carregados de matéria orgânica e forte coloração (DALLAGO e SMANIOTTO 2005). Para remediar essa problemática, um dos métodos que tem sido utilizado para remover ou reduzir o teor dos corantes dos corpos aquáticos, tem sido o uso da adsorção em argilominerais.

A estrutura química dos corantes apresenta um grupo cromóforo, que é responsável pela sua cor e por um grupo funcional, que é responsável pela sua fixação a fibra do tecido. A interação do corante à fibra, que geralmente é feita em meio aquoso, pode ser através de ligações iônicas, ligações covalentes, ligações de hidrogênios e interações de van der Waals.

Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química ou pelo método que ele é fixado a fibra têxtil. Os principais grupos são: corantes reativos, corantes diretos, corantes azóicos, corantes ácidos, corantes básicos, corantes à cuba, corantes de enxofre, corantes dispersivos, corantes pré-metalizados e corantes branqueadores. Sendo os corantes reativos os mais utilizados, pois são altamente solúveis em água e possuem grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com a fibra, que levam a alta estabilidade química e fotolítica (CHAKRABORTY et al. 2006). Além disso, eles estabelecem ligações com grupos como a hidroxila, amino e tióis.

Dentre os argilominerais, a paligorsquita tem se mostrado um eficiente adsorvente de corantes. A seguir, será apresentada breve revisão bibliográfica sobre o uso da paligorsquita na adsorção de corantes.

WANG et al. 2010, investigaram o comportamento da remoção do corante catiônico violeta de metileno (MV) em paligorsquita modificada com o polímero ácido acrílico-co-acrilamida (Poli(AA-co-AM))/APT. No estudo do tempo, verificou-se que a adsorção aumentou com o tempo e atingiu o equilíbrio a partir de 90 min. A influência do pH indicou que o sistema praticamente independe do pH na faixa de 4,5 - 9,8. Porém quando o pH é menor que 4 e maior que 10, há uma forte diminuição na capacidade de adsorção. Dois possíveis mecanismos foram propostos: i) atração eletrostática entre os grupos (COO^-) do polímero adsorvido a paligorsquita e a carga positiva do corante. Outro foi através da interação de ligações de hidrogênio do sítio ativo $-\text{OH}$ da superfície do mineral ou do grupo COOH do polímero com os grupos $-\text{NR}^2$ do corante. Em pH extremos os contra íons Na^+ e Cl^- provenientes do ácido e da base utilizados para alterar o pH das soluções, diminuem o efeito da carga nos íons amônio do corante ou do grupo carboxila do polímero, impedindo a atração eletrostática, justificando a redução na adsorção. Os estudos cinéticos mostram um melhor ajuste para o modelo de pseudo 2ª ordem e as isotermas de adsorção mostraram uma melhor relação com o modelo de Langmuir, seguindo então, uma adsorção em monocamada. A capacidade máxima foi de $1.171,3 \text{ mg g}^{-1}$ a 30°C , mostrando-se então a paligorsquita, nessas condições, um excelente adsorvente de corantes.

XUE et al. 2010, estudaram a adsorção dos corantes aniônicos vermelho reativo 3BS, azul reativo KE-R e preto reativo GR em paligorsquita silanizada com 3-aminopropiltriétoxissilano. O processo de adsorção foi extremamente rápido, alcançando o equilíbrio após 20 min. Os modelos cinéticos foram testados e o modelo que melhor se ajusta ao processo é o de pseudo 2ª ordem, com R^2 em torno de 0,99 para os três corantes. As isotermas de adsorção mostram que seguem o modelo Langmuir, ou seja, adsorção em monocamada como a maioria dos processos de adsorção descritos até aqui. O efeito do pH também foi investigado, porém o sistema praticamente não mostra dependência ao pH. A remoção foi maior que 90 % na faixa de pH 2-10. Houve um

decréscimo na remoção no pH 12, devido a desprotonação do dos grupo NH_3^+ , que provoca uma forte redução na atração eletrostática entre a superfície e o corante.

WANG et al. 2011, avaliaram o comportamento da paligorsquita modificada com a quitosana. No estudo do pH a capacidade de adsorção aumenta nitidamente na faixa de pH de 2,0 a 5,0 e manteve um aumento brando na faixa de 5,0 a 9,0. Isso foi interpretado da seguinte maneira: a pH baixo os grupos carboxílicos se ionizam em COO^- e interagem fortemente através de atração eletrostática com o corante, em pH mais elevado essa ionização provoca uma forte repulsão entre os polímeros, que induz um aumento na rede do polímero e provoca um leve aumento na adsorção. No estudo do tempo, os 15 min iniciais mostram uma adsorção rápida e nos minutos seguinte essa adsorção é gradual, chegando ao equilíbrio após os 30 min. O estudo cinético mostrou boa correlação com o de pseudo 2ª ordem. As isotermas de adsorção foram discutidas pelo modelo de Langmuir, cuja adsorção máxima foi de 1848 mg g^{-1} .

SARKAR et al. 2011, estudaram a adsorção do corante aniônico Orange II em paligorsquita modificada com os surfactantes alquiltrimetilamonio (ODTMA) e brometo de dialquildimetilamonio (DODMA). Estes surfactantes mudam o caráter hidrofílico e também neutralizam a carga negativa da superfície da paligorsquita, que são fatores que contribuiriam para repulsão do corante e, conseqüentemente, diminuição na capacidade adsortiva. O estudo cinético mostrou uma boa relação com o modelo de pseudo 2ª ordem, indicando assim uma prevalência de interações químicas. Além disso, a adsorção foi em monocamada, descrita pelo modelo de Langmuir. As capacidades adsortivas máximas foram de 92 e 88 mg g^{-1} para a paligorsquita modificada com ODTMA e DODMA, respectivamente.

Capítulo 3

Objetivos

3.0 OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso de paligorsquita sódica e organofuncionalizadas na remoção de espécies poluentes como íons metálicos e corantes aniônicos.

3.2. Objetivos específicos

- Modificar a superfície da paligorsquita com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-propiletilenodiaminatrietoxissilano.
- Caracterizar a paligorsquita precursora e as modificadas quimicamente através das técnicas de composição química, difratometria de raios-X, termogravimetria, área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si e microscopia eletrônica de varredura;
- Aplicar as paligorsquitas modificadas quimicamente em processos de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa a temperatura de 298 K em que o tempo e a capacidade de extração foram avaliados;
- Aplicar a paligorsquita precursora e as modificadas quimicamente em processos de adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em solução aquosa a temperatura de 298 K em que o tempo e a capacidade de extração foram avaliados;
- Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR a modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula;

- Obter as isothermas de concentração em solução aquosa a 298 K da superfície que melhor interagiu com os íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e com os corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR;
- Ajustar os dados das isothermas de concentração aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Capítulo 4

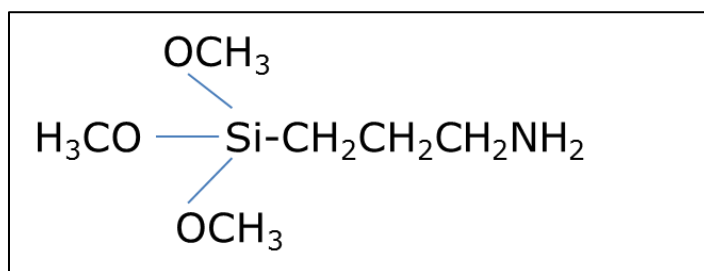
Procedimiento

Experimental

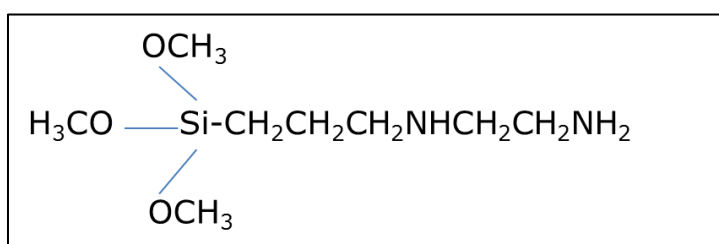
4.0 Procedimento Experimental

4.1. Material e substâncias químicas

- Paligorsquita – cujas amostras foram originadas da região de Guadalupe no estado do Piauí;
- Nitratos divalentes hidratados de cobre, cobalto e níquel (Merck) sem purificação prévia;
- Hidróxido de sódio (Vetec);
- Ácido clorídrico (Dinâmica);
- Peróxido de hidrogênio P.A (Carlos Erba);
- Cloreto de Sódio P.A (Carlos Erba);
- 3-aminopropiltrimetoxissilano, 95% (Acros Organics);



- Propiletenodiaminotrimetoxissilano, 97% (Acros Organics);



- Corantes, azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR, fornecidos pela Dystar LTDA Suzano-SP, foram utilizados em solução aquosa sem purificação prévia. As fórmulas estruturais destes compostos são apresentadas na Figura 4.1.
- Os solventes utilizados foram xileno e etanol, ambos da Vetec e com grau analítico.

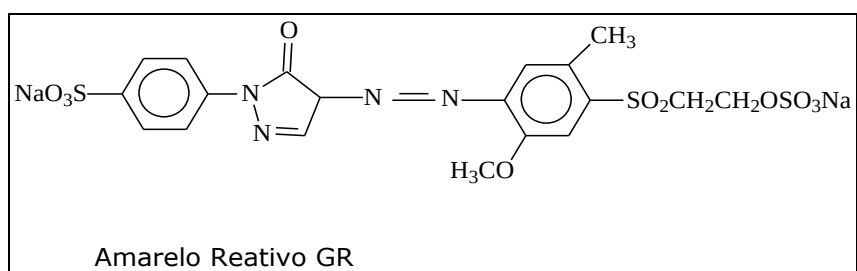
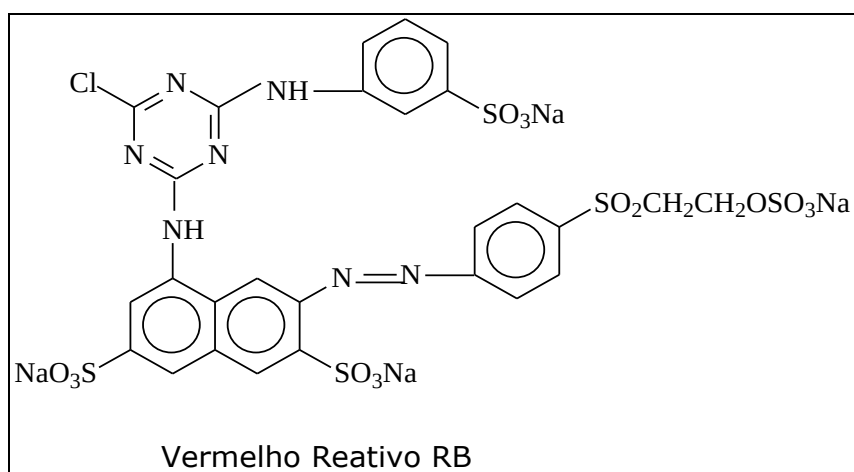
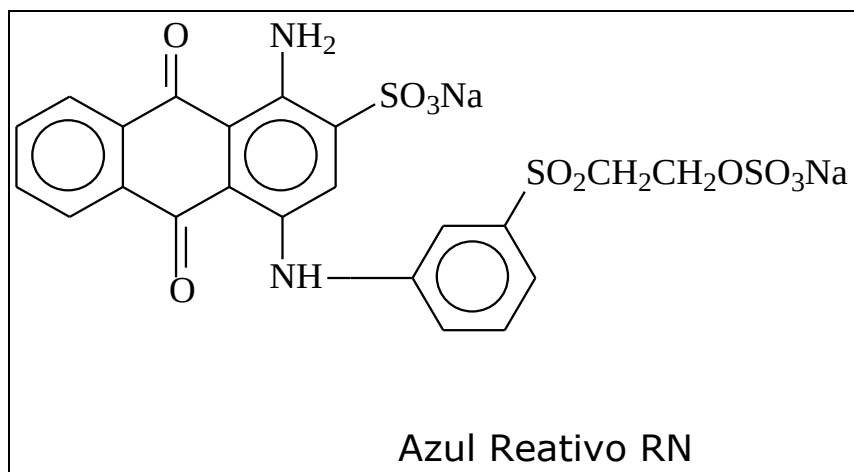


Figura 4.1 Estruturas dos corantes reativos aniônicos.

4.2. Preparação das amostras

4.2.1. Purificação da paligorsquita - Eliminação da matéria orgânica

A argila em seu estado natural pode conter material orgânico em quantidades significativas. Para remoção desses interferentes realizou-se um tratamento químico, conforme a descrição a seguir. Inicialmente 200,0 g da argila foram lavados com água deionizada e em seguida secos por dois dias a temperatura ambiente. Num segundo momento foi adicionada a esta argila sob agitação, uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético pH 5,0. Mantendo-se a agitação, aqueceu-se a solução a temperatura de aproximadamente 313 K. Foram então adicionados 120 cm³ de peróxido de oxigênio P.A e mantiveram-se as condições por 72 h. Passando-se esse tempo a mistura foi centrifugada, lavada exaustivamente e recentrifugada.

4.2.2. Argila monoiônica

A argila obtida anteriormente reagiu com 500 cm³ de NaCl 1 mol dm⁻³, durante 72 h sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Finalmente a argila foi lavada com água deionizada, centrifugada e seca sob vácuo em temperatura ambiente. O produto obtido foi denominado paligorsquita sódica (Pali). O procedimento de obtenção está resumido na Figura 4.2.

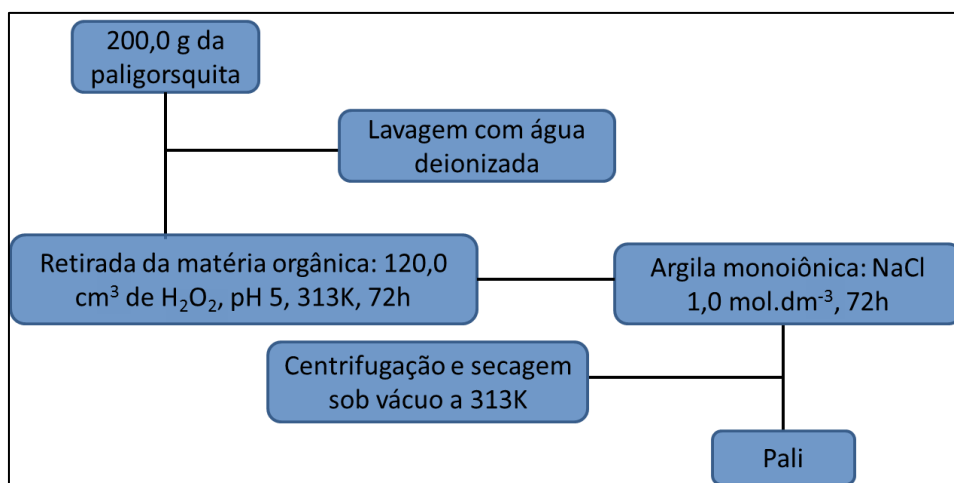


Figura 4.2 Resumo da metodologia utilizada na obtenção da paligorsquita sódica.

4.2.3. Silanização da paligorsquita sódica

Antes da reação com os silanos, 5,0 g da Pali foram secos sob vácuo por 24 h a 333 K. Para a silanização, realizada em um balão de três bocas, de fundo redondo, com capacidade de 250 cm³, foram acrescentados 5,0 cm³ dos agentes silantes 3-aminopropiltrimetoxissilano (N) ou propiletilenodiaminotrimetoxissilano (NN) em uma suspensão do sólido em 100,0 cm³ de xileno. A suspensão foi mantida sob refluxo, em atmosfera de nitrogênio a 393 K durante 48 h. Depois de resfriada, a suspensão foi filtrada, sendo o produto lavado com xileno, em seguida lavada em extrator soxhlet com etanol e seco sob vácuo por 24 h a 333 K.

As matrizes obtidas foram denominadas Pali-N e Pali-NN para os sólidos contendo os grupos 3-aminopropiltrimetoxissilano e propiletilenodiaminotrimetoxissilano imobilizados na superfície, respectivamente. O procedimento de obtenção está resumido na Figura 4.3.

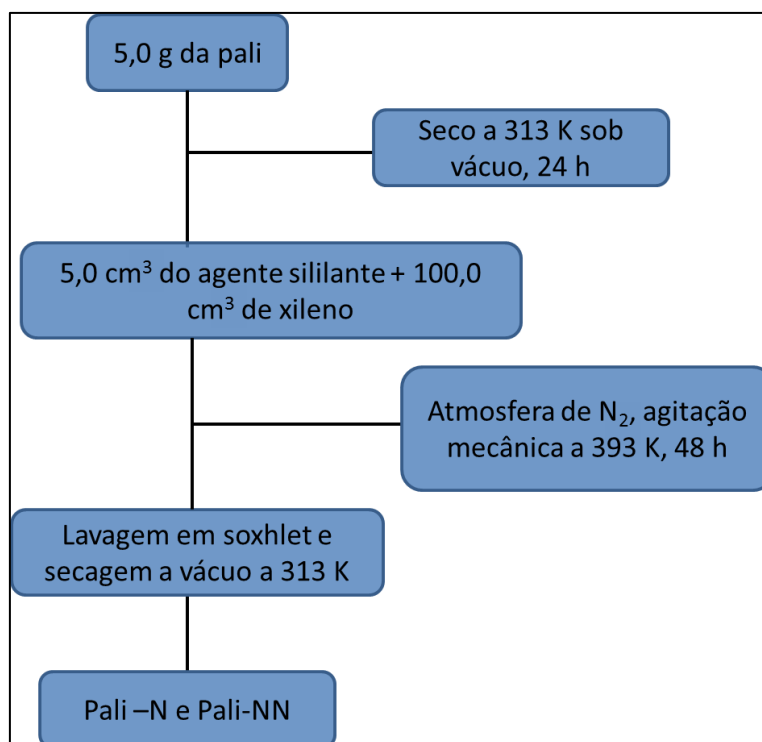


Figura 4.3 Resumo da metodologia utilizada na obtenção da Pali-N e Pali-NN.

4.2.4. Soluções metálicas

Foram preparados 1,0 dm³ de cada solução de nitrato dos metais na concentração de 0,01 mol dm⁻³ utilizando água deionizada como solvente.

4.2.5. Soluções dos corantes

Foram preparadas 1,0 dm³ de cada solução aquosa dos corantes na concentração de 1000 mg g⁻¹.

4.3. Ensaios de adsorção

4.3.1. Ensaios de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em pali-N.

O estudo de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} foi realizado pelo método de batelada. Os ensaios de adsorção foram realizados em diferentes tempos de contato e concentração inicial.

Os experimentos de adsorção foram realizados com 0,050 g da Pali-N em 20,0 cm^3 da solução aquosa dos íons metálicos em uma série de erlenmeyeres de vidro em uma incubadora shaker modelo NT714 da Novatécnica a 202 rpm, à temperatura de 298 K ± 1 .

A série de recipientes com 0,050 g do adsorvente ficou em contato com 20,0 cm^3 da solução contendo os íons metálicos a 0,01 mol dm^{-3} em períodos de 0-24 h para as Pali-N e Pali-NN. Após os tempos pré-estabelecidos, as amostras foram centrifugadas por 30 min a 3000 rpm em uma centrífuga Centribio modelo 80-2B e a concentração dos íons metálicos no sobrenadante foi determinada em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908 A.

A capacidade de adsorção (q) foi calculada pela Equação 4.1.

$$q = \frac{(C_i - C_e)}{m} * V \quad \text{Eq. (4.1)}$$

onde q (mg g^{-1}) representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente; C_i e C_e (mg dm^{-3}) representam as concentrações antes e depois da adsorção, respectivamente; V (dm^3) é o volume da solução dos íons metálicos utilizada e m (g) é a massa do adsorvente.

Foram obtidas as isotermas de concentração na faixa de 0,001 a 0,01 mol dm^{-3} à temperatura de 298 K ± 1 em tempo estabelecido pelas isotermas de tempo. Após o ensaio todas as suspensões foram centrifugadas e a concentrações do sobrenadantes analisadas em um

espectrofotômetro de absorção atômica. A capacidade de adsorção foi calculada através da Equação 4.1.

4.3.2. Ensaios de adsorção dos corantes azul reativo RB, vermelho reativo RN e amarelo reativo GR em Pali e em Pali-N.

Os estudos de adsorção dos corantes azul reativo RB, vermelho reativo RN e amarelo reativo GR foram realizados pelo método de batelada em diferentes tempos de contato, pH e concentração inicial.

Nestes experimentos 0,050 g da pali e da pali-N foram suspensos em 20,0 cm³ da solução aquosa a 1000 mg dm⁻³ dos corantes em uma série de erlenmeyeres de vidro como feito com os metais.

Os sistemas reagiram por períodos de 10-240 min a 298 K $\pm$ 1. Após os tempos pré-estabelecidos, as amostras foram centrifugadas também como os metais e a concentração dos corantes nos sobrenadantes foram determinadas em um espectrofotômetro UV-VIS da Agilent modelo Cary 60 em comprimentos de onda de 590, 516 e 417 nm, que corresponde à absorbância máxima dos corantes azul reativo RB, vermelho reativo RN e amarelo reativo GR, respectivamente. As curvas de calibração típicas na faixa concentração das soluções dos corantes estão apresentadas na Figura 4.4.

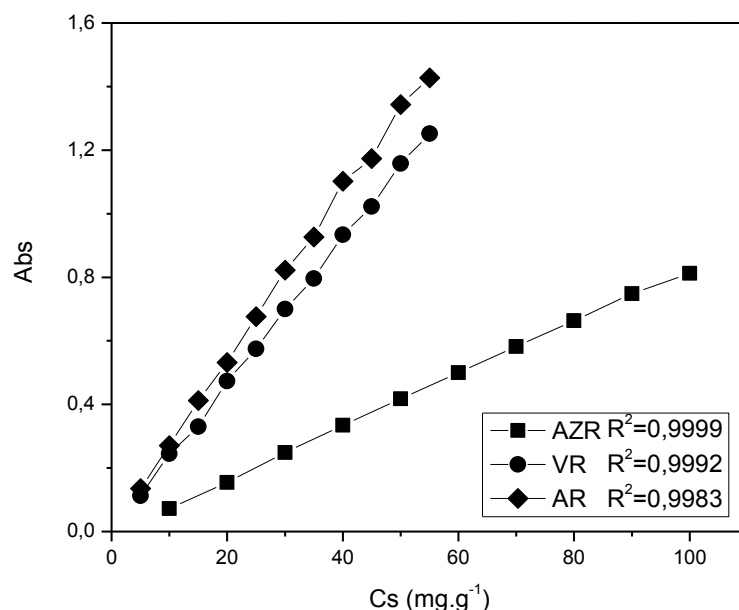


Figura 4.4 Curvas de calibração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo Reativo GR (AR).

A capacidade de adsorção (q) foi calculada pela Equação 4.1.

O efeito do pH foi observado pelo estudo de adsorção dos corantes, na faixa de 2-6. O pH das soluções dos corantes foi ajustado com soluções aquosas diluídas de NaOH e HCl ($0,1\text{mol dm}^{-3}$) que foi medido em um pHmetro modelo Digimed DM-22, equipado com um eletrodo de pH combinado. Após cada ensaio, todas as suspensões foram centrifugadas e a concentração do sobrenadante analisada por espectrofotometria de absorção. A capacidade de adsorção foi calculada através da Equação 3.1.

Foram obtidas as isotermas de concentração na faixa de 100 a 1000 mg g^{-1} a temperatura de $298\text{ K} \pm 1$ e em tempo e pH definidos pelos seus ensaios anteriores. Após cada ensaio todas as suspensões foram centrifugadas e a concentração do sobrenadante analisada. A capacidade de adsorção foi calculada através da Equação 4.1.

4.4. Técnicas de caracterização

4.4.1. Análise química

As amostras foram inicialmente tratadas com uma mistura 1:1 em volume de HCl e HF. Os metais solubilizados foram analisados por absorção atômica. As análises de silício e alumínio foram feitas através de gravimetria após fusão com sódio.

4.4.2. Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X. O aparelho utilizado foi o difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi a de K α Cu, com faixa de varredura de $2\theta=1,5$ a 70° à uma velocidade de $0,67\text{ K s}^{-1}$.

4.4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos no espectrofotômetro Bomem série MB, através da técnica da pastilha de brometo de potássio com 1% em massa da amostra. Os espectros foram obtidos na região de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, sendo que o número de acumulações foi 32 e a resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.4. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança DuPont 951, interfaciada ao computador DuPont, modelo 9900, sob razão de aquecimento programada em $0,67\text{ K s}^{-1}$, numa atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de $300\text{--}1239\text{ K}$.

4.4.5. Análise elementar (CHN)

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400 da USP/SP.

4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSTM-300 do CT/UFPB. As amostras de partida e modificadas foram fixadas sobre uma fita de carbono de dupla face e, posteriormente, foram recobertas com ouro. A voltagem empregada foi de 20 keV e corrente de 18 mA.

4.4.7. Medidas de adsorção de nitrogênio

A isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K foi obtida usando um porosímetro Micromeritics ASAP 2010, conectado a um micro computador. Nas medidas de área, um volume de gás nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrindo inteiramente a superfície do sólido com uma camada monomolecular a 77 K.

4.4.8. Espectrofotômetro de absorção atômica

As quantidades de íons metálicos inicial e após a adsorção foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908 A.

4.4.9. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si

A ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ^{27}Al e ^{29}Si foram obtidas com rotação no ângulo mágico (MAS), em um espectrômetro AC 300/P Bruker operando a 100,62 MHz. As condições de operação para o ^{29}Si foram com tempo de aquisição 5 s , tempo de contato 4 ms e com largura de pulso de 90° e para o ^{27}Al com tempo de aquisição 1 s, tempo de contato 1 ms e com faixa de 120 a -120 ppm.

Estas análises foram realizadas no IQ/UFG.

Capítulo 5

Resultados

e

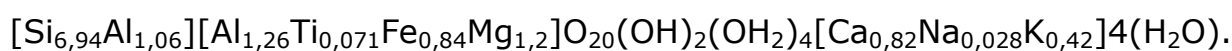
Discussões

5.0 Resultados e Discussões

5.1. Caracterização da paligorsquita

5.1.1. Composição Química

Os resultados da análise química estão apresentados na Tabela 5.1, mostrando que a paligorsquita utilizada como matriz possui significativas quantidades de cátions Si^{4+} e Al^{3+} , encontrados possivelmente nos sítios tetraédricos e cátions Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Ti^{4+} , que podem estar localizados nos sítios octaédricos. A fórmula química para a meia célula unitária foi calculada pela estequiometria das composições representativas, tendo como base o ânion $\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ e foi deduzida de acordo com o modelo de Bradley (BRADLEY, 1940), como sendo



A composição química ideal da paligorsquita é $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Al}_2\text{Mg}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$. Porém os desvios nesses valores acontecem devido as substituições isomórficas, a contaminação por impurezas de outros minerais, como ilita, esmectitas e quartzo e a erros experimentais.

Vários estudos mostram variações na composição das amostras de paligorsquita, por exemplo, Garcia-Romero e Suárez (2010) (Apud SUÁREZ e GARCIA ROMERO 2011), trabalharam com amostras cujo composição do Si em posições tetraédricas variava entre 7,88 e 8,06 e que cátions em posições octaédricas como Mg e Al tinham composição que variava entre 1,79 e 3,34 e 0,92 e 1,99, respectivamente. As amostras utilizadas por Galán e Carretero (1999) (Apud SUÁREZ e GARCIA ROMERO 2011) apresentaram composição de Si nas folhas tetraédricas aproximadamente igual a 8 e para os cátions octaédricos composição que variava de 1,77 a 2,10 para o Mg e de aproximadamente 2 para o Al. Isso mostra que a composição da paligorsquita utilizada nesse trabalho está de acordo com as amostras utilizadas na literatura.

Tabela 5.1 Dados de composição química da paligorsquita

Parâmetros	Teor (%)
Perda ao fogo	23,54
Sílica (SiO ₂)	43,90
Alumínio (Al ₂ O ₃)	12,47
Ferro (Fe ₂ O ₃)	7,05
Titânio (TiO ₂)	0,60
Cálcio (CaO)	4,85
Magnésio (MgO)	5,05
Sódio (Na ₂ O)	0,09
Potássio (K ₂ O)	2,09

Em relação à composição percentual, Suárez e García-Romero (2011) sumarizaram da literatura os valores mais comuns encontrados para a paligorsquita. Para o SiO₂ foi entre 42,1 e 76,3 %, para o Al₂O₃ entre 2,41 e 24,4 % e para o MgO entre 2,33 e 22,9%. Os dados de composição da paligorsquita obtidos estão de acordo com os de estudos anteriores.

5.1.2. Adsorção-dessorção de Nitrogênio

A caracterização textural da paligorsquita, pela determinação da área superficial específica, volume de poro, distribuição e diâmetro médio de poro, foi realizada através de medidas de adsorção de nitrogênio a 77 K, visto que essas informações podem ser fornecidas pelas isotermas de adsorção-dessorção. A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da paligorsquita aparece na Figura 5.1.

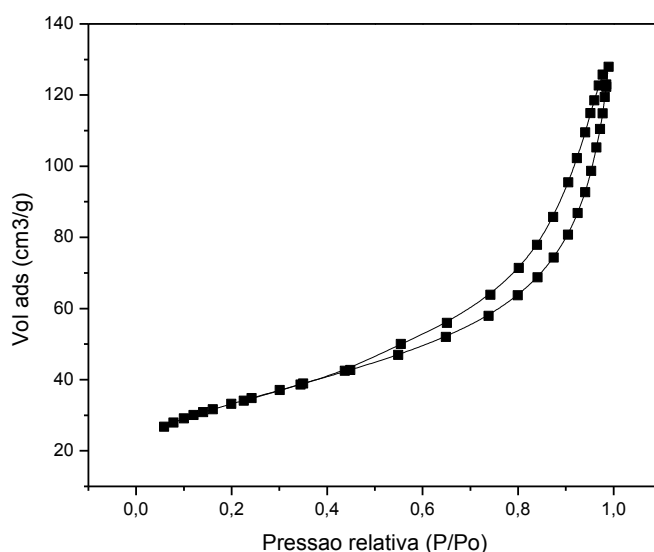


Figura 5.1 Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da paligorsquita

A isoterma de adsorção-dessorção da paligorsquita é do tipo II com histerese do tipo H3, correspondendo a um material mesoporoso segundo classificação da IUPAC (LIU et al. 2006, ZANG et al. 2010, FRINI-SRASRA e SRASRA 2009). Quando a pressão relativa é inferior a 0,45, a adsorção ocorre em monocamada indicando que a superfície da paligorsquita é pobre em microporos. Em contrapartida, quando a pressão relativa é maior que 0,45 a adsorção aumenta rapidamente com uma visível separação da histerese da isoterma em pressão relativa maior que 0,85. Isso comprova que a paligorsquita é um sólido mesoporoso, pois a etapa condensação capilar, característica de sólidos mesoporosos, predomina o processo de adsorção.

5.1.2.1. Área superficial, distribuição de poros e volume de poros.

As propriedades texturais da paligorsquita estão listadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Propriedades texturais da paligorsquita

$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$S_{\text{Langmuir}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$
118	160	0,17	10,3

A área superficial foi de $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cujos valores são intermediários quando comparados com amostras de outras regiões do mundo. Tunísia $67,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Frini-Srasra & Srasra 2009), Jiangsu (China) $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zhang, et al. 2010) e Segovia (Espanha) $138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Gonzalez, et al. 1989).

O método utilizado para o cálculo de distribuição de diâmetro de poro é o BJH, baseado na Equação de Kelvin, que foi proposto por Barret, Joyner e Halenda em 1951. A Figura 5.2 mostra a distribuição de tamanho de poro pelo método BJH a partir dos dados de dessorção.

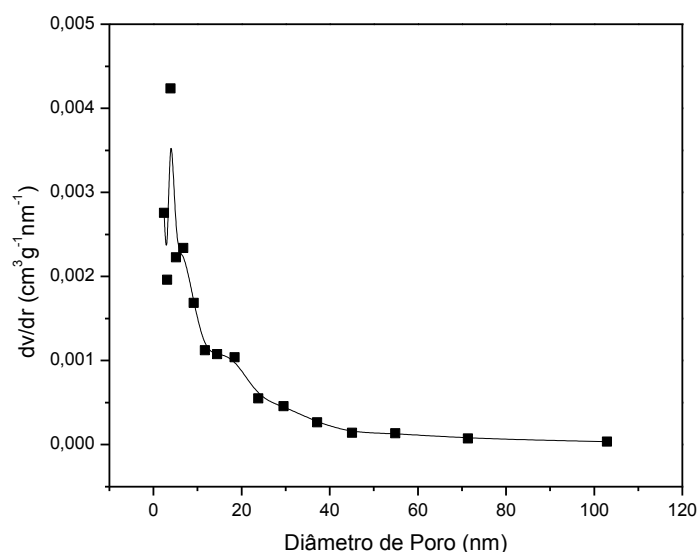


Figura 5.2 Distribuição de diâmetro de poro da paligorsquita pelo método BJH.

A distribuição completa dos poros indica que existem dois diâmetros médios de poros distribuídos nos picos. Um em 18 nm, atribuído a um modelo irregular de poros, que é formado entre as partículas e corresponde a região da superfície externa da paligorsquita e o outro entre 6 e 4 nm referentes aos poros que se encontram na região da superfície interna da paligorsquita e são típicos de sólidos mesoporosos (YI-XIN et al. 2006).

5.1.3. Difratometria de Raios X

O difratograma de Raios X, Figura 5.3, apresenta uma amostra de paligorsquita com boa cristalinidade e um elevado grau de pureza, uma vez que não aparece nenhuma fase de outro argilomineral, apenas um pico de quartzo, muito comum nos argilominerais naturais.

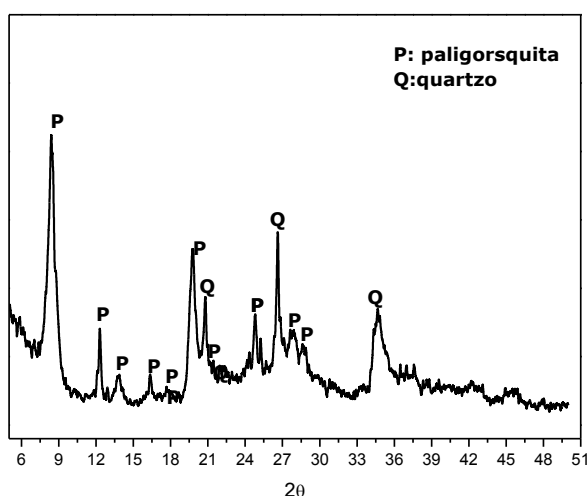


Figura 5.3 Difrátograma de Raios X da paligorsquita pura.

Os picos de difração correspondentes a paligorsquita foram identificados com o auxílio das fichas JCPDF nº 01-082-1873 e 01-088-1951. Foram observados para a amostra em 8,52°, 12,3°, 13,8°, 16,3°, 17,7°, 19,8°, 21,4°, 24,8°, 27,7°, e 28,6°, os quais foram destacados por outros trabalhos na literatura, LIU et al. 2013, XAVIER et al. 2012, MELO, et al. 2002. Os mais importantes ocorrem em, 8,52° (110), que está

relacionado ao espaço basal da paligorsquita e corresponde a uma distancia interlamelar de 1,037 nm e os picos em $13,8^\circ$ (200) e $16,3^\circ$ (130) que equivalem a uma distância interlamelar de 0,63 nm e 0,54 nm, respectivamente, e correspondem às camadas Si – O – Si da folha tetraédrica (MELO, et al. 2002). Pode-se observar ainda planos cristalográficos de quartzo correspondentes aos picos em $2\theta = 20,8^\circ$, $26,7^\circ$ e $34,7^\circ$ (LIU et al. 2013, XAVIER et al. 2012).

5.1.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros dos argilominerais são importantes na sua caracterização por permitirem inferências em relação a sua composição, estrutura, ligações e propriedades químicas. O espectro de infravermelho da paligorsquita encontra-se na Figura 5.4.

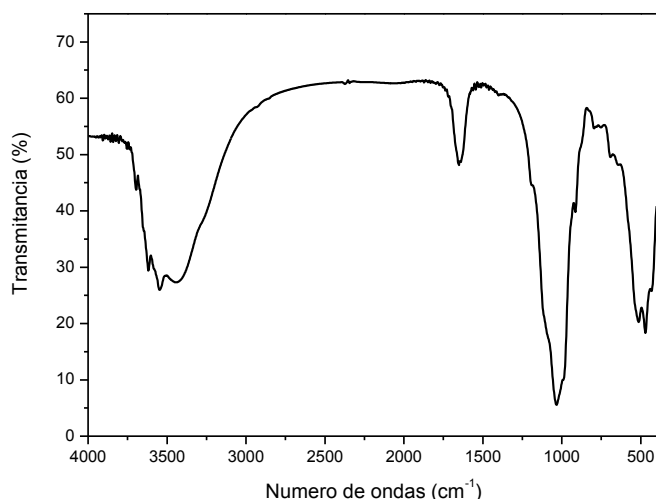


Figura 5.4 Espectro de absorção na região do infravermelho da paligorsquita.

Para melhor compreensão e visualização, os espectros de infravermelho foram divididos em três regiões. A primeira região é denominada de alta frequência, que fica entre 3700 e 3200 cm^{-1} ; a segunda é chamada média frequência, 1900 - 1500 cm^{-1} e a terceira é a região de baixa frequência que fica entre 1400 e 400 cm^{-1} .

5.1.4.1. Região de alta frequência

Na região de alta frequência são visualizadas as vibrações de estiramento do OH-estrutural, do OH-coordenação, da água zeolítica e da água fisissorvida, como mostra a Figura 5.5.

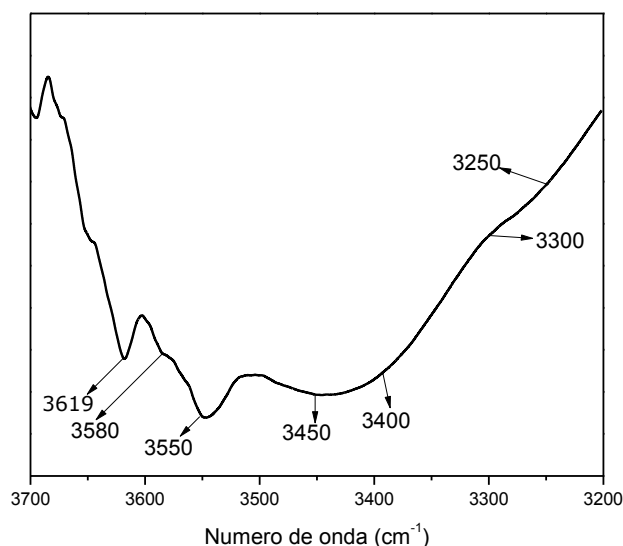


Figura 5.5 Espectro da paligorsquita na região de alta frequência, 3700 – 3200 cm^{-1} .

A primeira banda que aparece em 3619 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da água estrutural no grupo $\text{Al}_2\text{-OH}$ (AUGSBURGER et al. 1998, SUÁREZ e ROMERO 2006, XAVIER et al. 2012). Segundo LIU et al. 2012, essas vibrações representam os grupos OH-estrutural, que eles chamam de posições inacessíveis da paligorsquita. As bandas que aparecem em 3580 cm^{-1} e 3550 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das hidroxilas nos grupos $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-OH}$, Al-Mg-OH ou $\text{Fe}^{3+}\text{Mg-OH}$, que representam os OH de coordenação (AUGSBURGER et al. 1998, SUÁREZ e ROMERO 2006, XAVIER et al. 2012, LIU et al. 2012). A banda localizada na faixa de 3450-3400 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento das águas zeolíticas em $\text{Fe}^{3+}\text{-Mg-OH}$ ou Al-Mg-OH (XAVIER et al. 2012, LIU et al. 2012). Por fim, a faixa de 3300-3250 cm^{-1} refere-se as vibrações de estiramento das águas

fisissorvida ou de coordenação (AUGSBURGER et al. 1998, XAVIER et al. 2012, LIU et al. 2012).

5.1.4.2. Região de média frequência

A região de média frequência é atribuída às vibrações de deformação da água fisissorvida, do OH-coordenação e do OH-estrutural, como mostra a Figura 5.6.

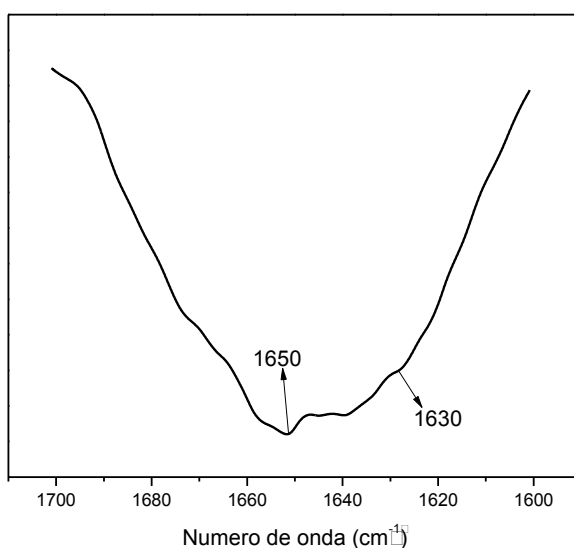


Figura 5.6 Espectro da paligorsquita na região de média frequência, 1700 – 1600 cm^{-1} .

Nessa região encontram-se duas bandas de deformação importantes, uma em 1650 cm^{-1} referente ao OH-coordenação e a outra em 1630 cm^{-1} referente a água fisissorvida (LIU et al. 2012, YAN, et al. 2012, AUGSBURGER et al. 1998).

5.1.4.3. Região de baixa frequência

A região de baixa frequência combina vibrações de estiramento e deformação de Si-O ou Al-O do “esqueleto” da paligorsquita e dos principais metais da folha octaédrica em M-OH. O espectro encontra-se na Figura 5.7

Para AUGSBURGER et al. 1998 e SUÁREZ e ROMERO 2006, a faixa compreendida entre 700 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , é muito problemática porque refere-se ao “esqueleto” da paligorsquita que contém, Si-O-Si ou O'-SiO₃, que gera um espectro de baixa resolução e por isso existem poucas referências na literatura. Ao mesmo tempo, essa região é de grande importância para definir a natureza dos cátions octaédricos.

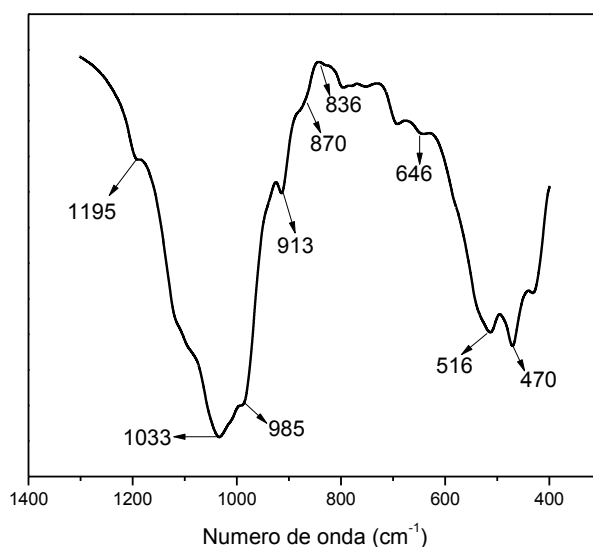


Figura 5.7 Espectro da paligorsquita na região de baixa frequência, $1400 - 400\text{ cm}^{-1}$.

A vibração de estiramento assimétrico que aparece em 1195 cm^{-1} , refere-se as ligações do oxigênio no grupo Si-O-Si das folhas tetraédricas (AUGSBURGER et al. 1998, SUÁREZ e ROMERO 2006, XAVIER et al. 2012, LIU et al. 2012, YAN et al. 2012). Segundo YAN et al 2012 e SUÁREZ e ROMERO 2006 essa vibração é característica dos minerais com tetraedros invertidos, assim como os da paligorsquita. As bandas em 1033 cm^{-1} e 985 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento do oxigênio em Si-O e a vibração de deformação da hidroxila em Si-OH, respectivamente. (AUGSBURGER et al. 1998, SUÁREZ e ROMERO 2006, XAVIER et al. 2012, LIU et al. 2012). A deformação em 913 cm^{-1} refere-se as ligações da hidroxila em Al-Al-OH, que segundo SUÁREZ e ROMERO 2006 e LIU et al. 2012 é bem característico de paligorsquita dioctaédrica. Em 870 cm^{-1} e 836 cm^{-1} aparece um pequeno ombro que é atribuído a deformação da

hidroxila nas ligações Al-Fe-OH e Al-Mg-OH, respectivamente. (AUGSBURGER et al. 1998, SUÁREZ e ROMERO 2006, LIU et al. 2012, YAN et al. 2012).

5.1.5. Termogravimetria

A curva termogravimétrica da paligorsquita, Figura 5.8, mostra três picos de perda de massa, os quais são atribuídos à desidratação das suas águas – zeolítica, de coordenação e estrutural e da água fisissorvida.

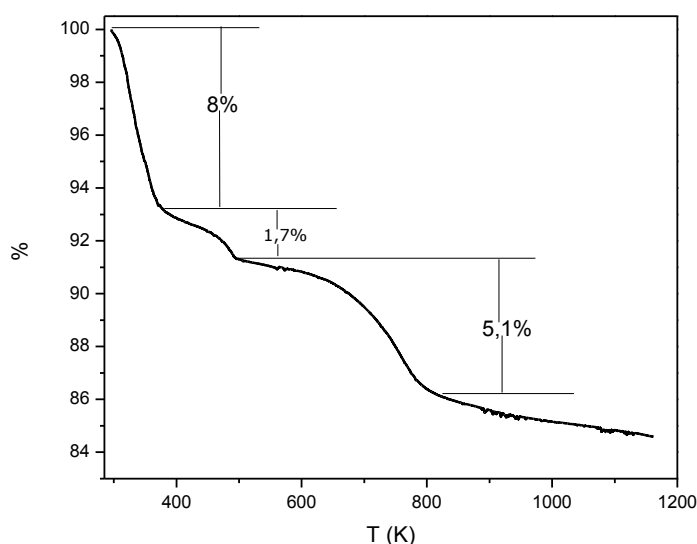


Figura 5.8 Curva termogravimétrica da paligorsquita.

A perda de massa de 8 %, que ocorre até 392 K, é atribuída a água fisissorvida à superfície da paligorsquita e água zeolítica localizada nos canais da paligorsquita. O segundo pico de 1,7 % de perda de massa compreendido entre 392 K e 509 K, é atribuído a perda da água zeolítica remanescente e a perda das primeiras águas de coordenação. Por fim, o último pico 5,1 % de perda de massa, que ocorre até 830 K refere-se à perda das águas de coordenação residuais e perda das águas estruturais (LIU et al 2013, ÖNAL e SARIKAYA 2009).

5.1.6. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si

A ressonância magnética nuclear (RMN) fornece informações sobre o ambiente químico dos átomos e com isso permite conhecer os aspectos estruturais e dinâmicos dos sólidos, dentre eles os argilominerais (SANZ 2006).

Nesse sentido, podem-se obter informações precisas sobre a localização e coordenação dos átomos de alumínio e silício em alguns filossilicatos através do RMN de ^{27}Al e do RMN de ^{29}Si , respectivamente. Enquanto que, empregando técnicas como composição química e DRX torna-se problemático fazer esse tipo de previsão devido a semelhança no fatores de dispersão atômica dos átomos Al e Si (SANZ 2006).

5.1.6.1. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al

Os sinais correspondentes à localização dos átomos de alumínio na estrutura dos argilominerais, são bem definidos, com um sinal em aproximadamente 0 ppm, que corresponde ao alumínio com coordenação octaédrica (Al_{oct}) e outro em aproximadamente em 70 ppm, que corresponde ao alumínio com coordenação tetraédrica (Al_{tet}). Os demais picos são referentes as vibrações da amostra (SANZ 2006).

Segundo MULLER, 1981 e FYFE, 1983, o alumínio tetraedricamente ou octaedricamente coordenado em argilominerais, apresenta sinais em 50 ± 20 ppm e 0 ± 10 ppm, respectivamente. Eles afirmam que essa variação nos deslocamentos dos picos é atribuída aos diversos ambientes químicos encontrados nos argilominerais.

Por exemplo, FYFE e KENNEDY, 1986, trabalharam com uma amostra de paligorsquita que continha 65% de SiO_2 , 7,4% de MgO , 8,82% de Al_2O_3 e 2,95% de Fe_2O_3 e obtiveram para o alumínio octaédrico um pico intenso em 4,1 ppm e para o alumínio tetraédrico um ombro em 55,7 ppm. Já DEL RÍO et al. 2011, propuseram valores gerais para as

amostras de paligorsquita em 4 ppm para o alumínio octaédrico e 60 ppm para o alumínio tetraédrico.

O espectro de RMN de ^{27}Al da paligorsquita encontra-se na Figura 5.9.

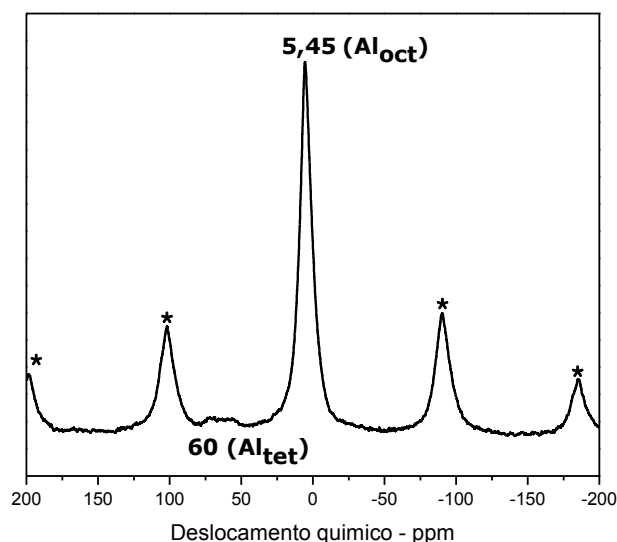


Figura 5.9 Espectro de RMN de ^{27}Al da paligorsquita. * Bandas laterais.

Esse dois sinais são de extrema importância para elucidar a estrutura da paligorsquita.

O sinal em 5,45 ppm, que está de acordo com a literatura (MULLER, 1981, FYFE, 1983 e FYFE e KENNEDY, 1986), corresponde à presença de átomos de Al na folha octaédrica da paligorsquita, porém o que chama atenção nesse sinal é a sua forte intensidade, que é característico de argilominerais dioctaédricos. Além do mais, esse dado corrobora com a banda de deformação angular em 913 cm^{-1} que aparece no espectro de infravermelho da paligorsquita, Figura 5.7, e que também é característico de argilominerais dioctaédricos. Portanto, pode-se afirmar que a amostra de paligorsquita em questão tem caráter dioctaédrico, ou seja, dos seis sítios octaédricos presentes na folha, apenas quatro estão ocupados. Isso é comum em argilominerais que tem predominância de Al^{3+} e alguma quantidade de Fe^{3+} . Novamente pode-se fazer relação desse resultado com os dados obtidos na análise de composição, que mostra elevado teor Al e uma pequena quantidade de Fe^{3+} , assim como também, com o

pequeno ombro que aparece em 870 cm^{-1} no espectro de infravermelho, Figura 5.7, atribuído à vibração da hidroxila ligada aos cátions Al-Fe-OH.

O ombro que aparece em torno de 60 ppm foi atribuído ao Al_{tet} .

Esse deslocamento nos picos da paligorsquita para valores mais positivos, quando comparados aos da amostra utilizada por FYFE e KENNEDY, 1986, pode ser explicado pela diferença de composição da amostra utilizada nesse trabalho que apresenta 44% de SiO_2 , 5% de MgO , 12% de Al_2O_3 e 7,05% de Fe_2O_3 .

5.1.6.2. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si

A espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido permite distinguir os ambientes químicos que envolvem os átomos de silício, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 em aproximadamente -110 ppm. Para o aparecimento de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, o sinal atribuído tem denominação das espécies Q^3 , com valores próximos de -100 ppm. Os silanóis geminais encontrados nos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ são denominados de Q^2 em -90 ppm (LUHMER et al. 1996, SANZ 2006) (ver Figura 5.10).

Espera-se no espectro da paligorsquita dois sinais amplos em -91,7 ppm e -96,8 ppm referentes ao ambiente químico Q^3 e um ombro em -84,9 ppm referente ao ambiente químico Q^2 (FYFE e KENNEDY, 1986).

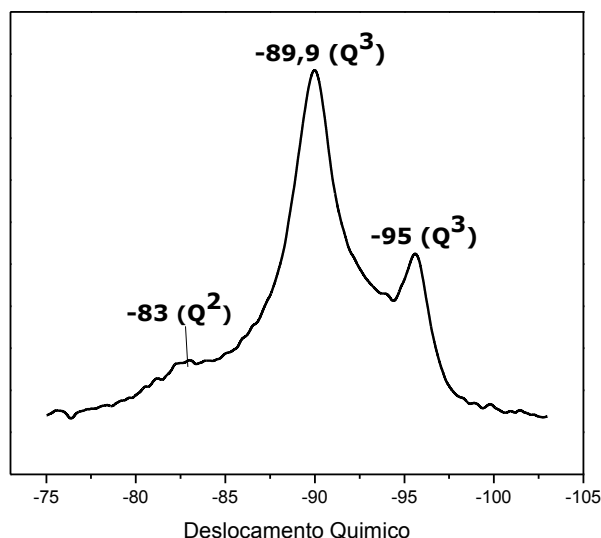


Figura 5.10 Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si da paligorsquita.

Assim como no RMN de ^{27}Al a composição da amostra estudada pode ter influenciado nos deslocamentos químicos dos sinais de RMN de ^{29}Si para posições menos negativas (SANZ e ROBERT 1996 e SANZ 2006).

No espectro que aparece na Figura 5.10 os sinais intensos que aparecem em -89,9 ppm e -95 ppm referem-se a um ambiente químico para o silício livre de alumínio $\text{Si}(0\text{Al})$, espécie Q^3 . Já o ombro em -83 ppm, é atribuído a um ambiente químico para o silício cercado por um alumínio $\text{Si}(1\text{Al})$, espécie Q^2 .

5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise das imagens da paligorsquita fornece informações sobre a sua microestrutura como forma das fibras, a existência da formação aglomerados entra essas fibras, assim como seus comprimentos. As imagens de MEV estão na Figura 5.11.

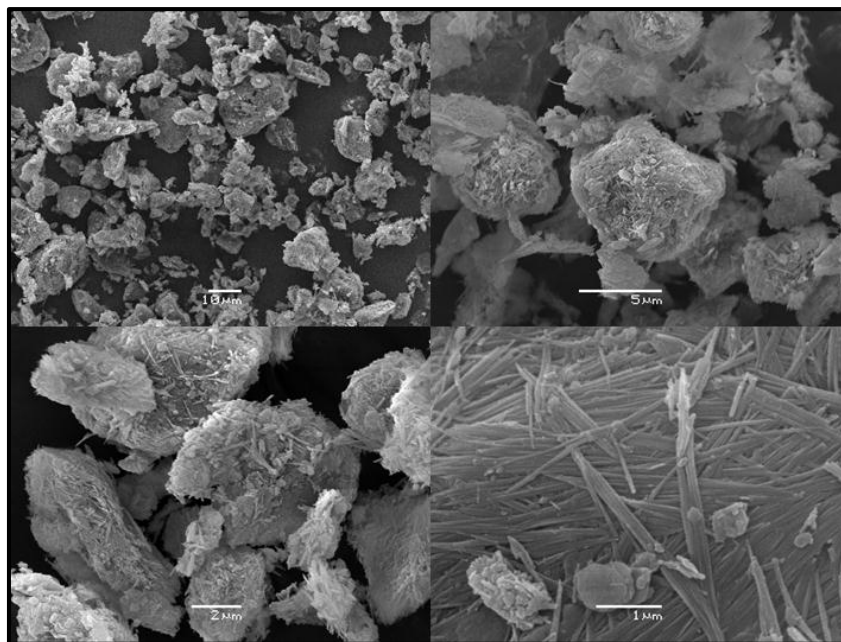


Figura 5.11 Imagens de MEV da paligorsquita.

A imagem mostra feixes de fibras embaladas, originando agregados como se fosse um tapete entrelaçado firmemente. Fica evidente também a natureza fibrosa da amostra de paligorsquita em concordância com a literatura (XAXIER et al. 2012, FROST et al. 2010 e CHANG et al. 2011).

LIU et al. 2012, afirmam que a existência desses agregados reduz a capacidade adsorptiva da paligorsquita por diminuir a exposição dos seus sítios ativos, por isso modificações químicas e físicas têm sido empregadas para dissociar os agregados e, conseqüentemente, dispersar as fibras.

5.2. Caracterização da paligorsquita modificada

As paligorsquitas modificadas quimicamente, denominadas Pali-N e Pali-NN foram caracterizadas através de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e termogravimetria (TG).

5.2.1. Análise Elementar – CHN

A análise elementar permitiu determinar o índice de imobilização dos silanos nitrogenados contendo um, e dois átomos de nitrogênio à superfície da paligorsquita, definir a razão C/N experimental e sugerir o modo de imobilização dos silanos à superfície da paligorsquita. A Tabela 5.3 apresenta os percentuais de carbono e nitrogênio, o índice de imobilização e as razões C/N experimental e teórica.

Tabela 5.3 Percentual de carbono (C) e nitrogênio (N), Índice de imobilização (I), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica das amostras Pali-N e Pali-NN.

Sólido	C (%)	N (%)	I (mmol.g ⁻¹)	C/N _(exp)	C/N _(teo)
Pali-N	4,41	1,29	0,92	3,99	4,0
Pali-NN	4,97	1,88	0,67	3,09	3,0

Os valores da relação C/N teóricos foram obtidos levando-se em consideração a estrutura química da molécula imobilizada na matriz onde o agente sililante pode estar ancorado de diversas maneiras monodentado, bidentado e tridentado à superfície da matriz.

Quando o 3-aminopropiltrimetoxissilano (N) interage com a superfície da paligorsquita de forma bidentada, a relação C/N_(teo) é 4, como mostra a fórmula CH₃O(CH₂)₃NH₂, assim, como o valor de C/N_(exp) é 3,99, pode-se sugerir que o tipo de imobilização do silano à superfície da pali foi bidentada. Da mesma forma, quando a interação do 3-propiletilenodiaminotrimetoxissilano (NN) com a pali for bidentada, o valor de C/N_(teo) é 3, CH₃O(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂; que concorda com o C/N_{exp}. A boa relação entre os valores de C/N_(exp) e C/N_(teo) sugere também que a estrutura dos silanos não sofreram quebras nas modificações. As equações 5.1 e 5.2 mostram a reação entre a paligorsquita e os silanos e

as Figuras 5.12 e 5.13 ilustram o modo de interação desses silanos com a superfície da paligorsquita.

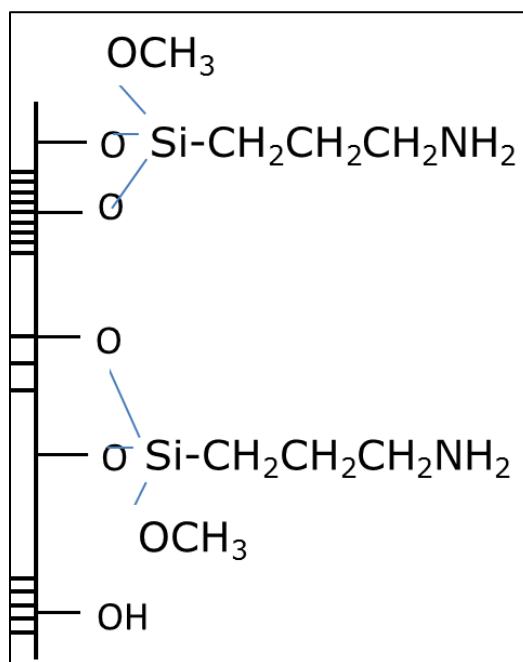
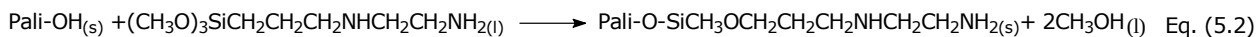


Figura 5.12 Ilustração do modo de interação entre a paligorsquita e 3-aminopropiltrimetoxissilano

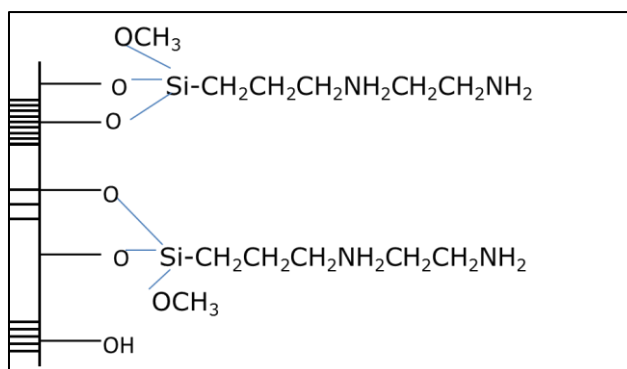


Figura 5.13 Ilustração do modo de interação entre a paligorsquita e 3-propiletenodiaminotrimetoxissilano

O índice de imobilização, I , foi calculado pela razão dos percentuais do nitrogênio e sua massa atômica, sendo o valor final dividido pelo número de nitrogênios do silano. Este índice de imobilização expressa a quantidade do silano que efetivamente reagiu com a superfície. Ao

observar os valores, Tabela 5.3, percebe-se que a porcentagem de nitrogênio em N foi menor do que em NN, sugerindo uma melhor imobilização do silano com um nitrogênio.

Estes dados concordam com os obtidos em outros trabalhos, ALVES 2009, ZHANG et al. 2010.

5.2.2. Difratometria de raios X (DRX)

Nos argilominerais expansíveis, como as esmectitas, acompanhar uma reação de modificação através de seus difratogramas pode revelar informações importantes como, por exemplo, se a reação aconteceu no espaço interlamelar. Isso é verificado a partir das mudanças ocorridas nos valores do espaçamento basal, d . Quando o valor de d aumenta, isso quer dizer que a reação pode ter acontecido no espaço interlamelar. Como a paligorsquita é um argilomineral não expansível, não se espera grandes modificações nos difratogramas das amostras modificadas. As principais informações que podem ser obtidas a partir dos difratogramas das Pali-N e Pali-NN são as possíveis mudanças na sua cristalinidade.

Os difratogramas das amostras inicial e modificadas estão apresentados na Figura 5.14.

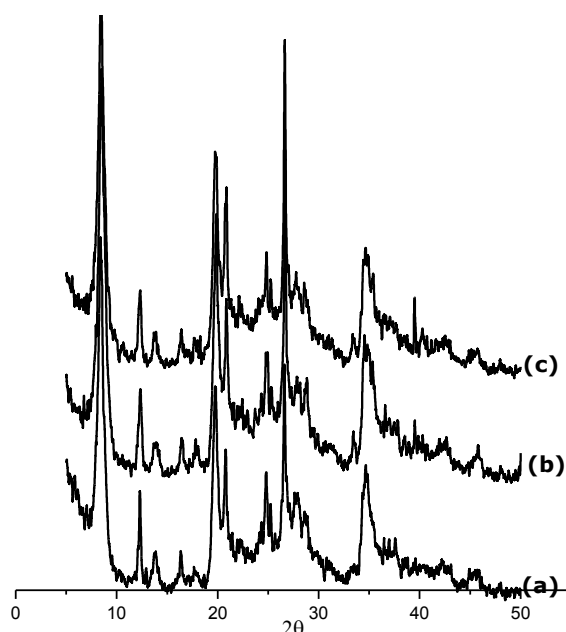


Figura 5.14 Difratomogramas de Raios – X da (a) pali, (b) pali-N e (c) pali-NN.

Os difratogramas, não mostram nenhuma mudança substancial, pois todos os picos estão sobrepostos.

O principal pico da paligorsquita que se encontra no plano 110, referente ao espaço interplanar da paligorsquita, sofreu um deslocamento desprezível, pois o valor de 2θ para a amostra pura é igual a $8,52^\circ$ ($d=1,037$ nm), enquanto nas amostras modificadas foi $8,46^\circ$ ($d=1,04$ nm). Esse resultado, assim como previsto na literatura (KREKELER e GUGGENHEIM, 2008) mostra que não houve interação dos silanos nos canais da paligorsquita, apenas na superfície. Quando a reação de intercalação acontece promove, geralmente um aumento do espaçamento basal. Isto é bem característico de esmectitas como a montmorilonita cujo valor de d_{001} é de 1,26 nm. Após modificação com material polimérico d_{001} passou a 2,95nm (GIANNI et al 2008) e após silanização aumenta para 1,8 nm (SU et al 2013).

Os outros picos em 0,63 nm e 0,54 nm referentes às ligações Si-O-Si, também não sofreram modificações expressivas, a não ser pequenas variações em suas intensidades, Tabela 5.4. Caso as alterações nas intensidades dos picos fossem significativas, isso seria um indicio de uma modificação na estrutura do mineral. Esse tipo de situação é comum quando a paligorsquita é submetida a tratamento ácido, FRINI-SRASRA e SRASRA, 2010, LAI et al. 2010 ou tratamento térmico, GAN et al. 2009, CHEN et al. 2011.

Tabela 5.4 Valores de 2θ , d e intensidade (I) para os principais picos das amostras Pali, PaliN e PaliNN.

Atribuição	Pali	Pali-N	Pali-NN
Espaço basal			
2θ (°)	8,5	8,4	8,4
d(nm)	1,03	1,04	1,04
I	212	242	235
Si-O-Si			
2θ (°)	13,8	13,8	13,8
d(nm)	0,63	0,63	0,63
I	36	37	37

5.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros são muito importantes para comprovar a efetivação das reações de modificação química nos argilominerais, uma vez que as ligações químicas dos grupos funcionais dos agentes modificadores apresentam bandas em comprimentos de onda específicos. Pode acontecer de algumas dessas vibrações aparecerem em número de onda próximos aos da estrutura do mineral e assim podem ficar sobrepostos, dificultando a análise dos espectros.

Os espectros das amostras Pali, Pali-N e Pali-NN estão na Figura 5.15.

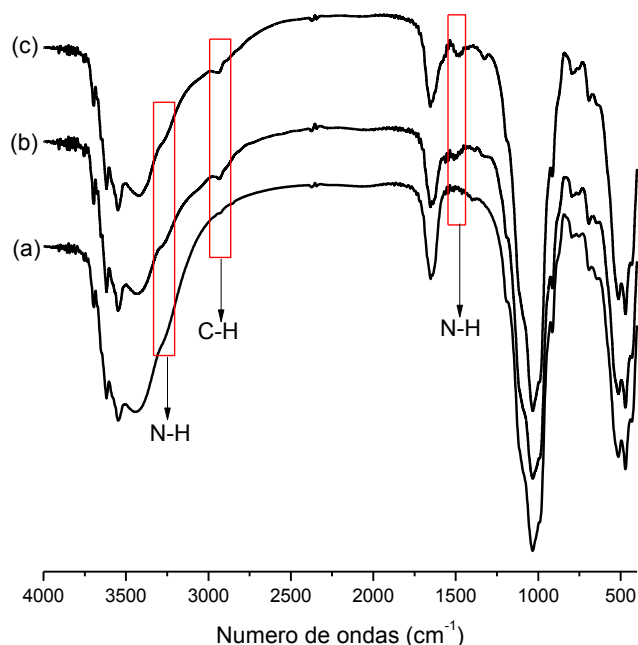


Figura 5.15 Espectros de infravermelho da (a) pali, (b) pali-N e (c) pali-NN.

O espectro da paligorsquita não apresentou mudanças expressivas após as reações com os silanos, isso indica que não houve mudanças em suas estruturas. Entretanto, algumas bandas significativas atestam a eficácia da reação. Como por exemplo, um ombro em 3270 cm^{-1} e uma banda em 1550 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico e a deformação angular da ligação N-H em aminas primárias, respectivamente. O pico que aparece entre 2938 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , refere-se a vibração da ligação C-H.

5.2.4. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 5.16 foram obtidas com o intuito de avaliar a influência da silanização na estabilidade térmica da paligorsquita.

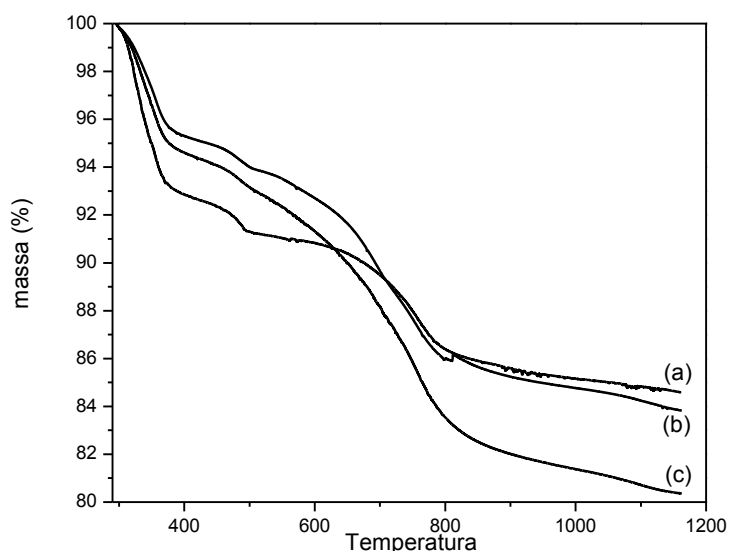


Figura 5.16 Curvas termogravimétricas da (a) pali, (b) pali-N e (c) pali-NN.

Como visto na seção 5.1.4 a paligorsquita apresenta três perdas de massa, referentes à água fisissorvida e aos seus três tipos de água. As amostras modificadas apresentam comportamento bastante parecido. Conforme curvas visualizadas na Figura 5.16. A primeira perda de massa, referente à eliminação da água fisissorvida e parte das águas zeolíticas, ocorre em uma proporção menor quando comparadas a matriz original que foi de 8%. A perda de massa inicial dos sólidos Pali-N é de 5,2 % e da Pali-NN é de 4,9 %. Este comportamento é esperado devido à reação da molécula orgânica com as hidroxilas superficiais, evidenciando que a superfície se torna menos hidrofílica. A segunda perda é observada na mesma faixa de temperatura da matriz, em torno de 500 K, com uma perda de massa também similar 1,8 % para Pali-N e 1,5 % para Pali-NN. Essa perda é atribuída à desidratação térmica do restante das águas zeolíticas e de parte das águas de coordenação. A etapa 3 apesar de acontecer na mesma faixa temperatura da perda de massa pela matriz, 830 K, não indica apenas a eliminação das águas de coordenação remanescentes e da água estrutural, mas também a eliminação dos grupos orgânicos dos agentes sililantes. Essa afirmação é confirmada pelo

aumento da perda de massa nessa faixa da curva, 7,8 % para Pali-N e 10,3 % para Pali-NN, enquanto para a matriz pura, a degradação foi de 5,1 %.

5.3. Ensaio de adsorção

A matriz pali foi utilizada como adsorvente dos corantes reativos azul RN, vermelho RB e amarelo GR, enquanto a matriz Pali-N foi utilizada como adsorvente dos cátions metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e dos corantes reativos vermelho RB e amarelo GR. A matriz pali-NN não foi utilizada devido ao seu baixo índice de imobilização e a pali não foi utilizada nos ensaios de adsorção dos íons metálicos, porque trabalho semelhante já foi realizado anteriormente (OLIVEIRA, 2011).

5.3.1. Adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.

A organofuncionalização de argilominerais com moléculas contendo sítios ativos de nitrogênio ($:\text{NH}_2$) (GERLOCH e CONSTABLE 1994), os quais na escala de Pearson são considerados bases duras favorecem a sua utilização em sistemas para adsorção dos íons metálicos que são considerados como ácidos duros e como ácidos intermediários, que é o caso dos íons utilizados nesse trabalho (GERLOCH e CONSTABLE 1994). Essa afinidade química resulta na formação de complexos entre os centros básicos da superfície organofuncionalizada e os íons metálicos, como mostra a ilustração na Figura 5.17.

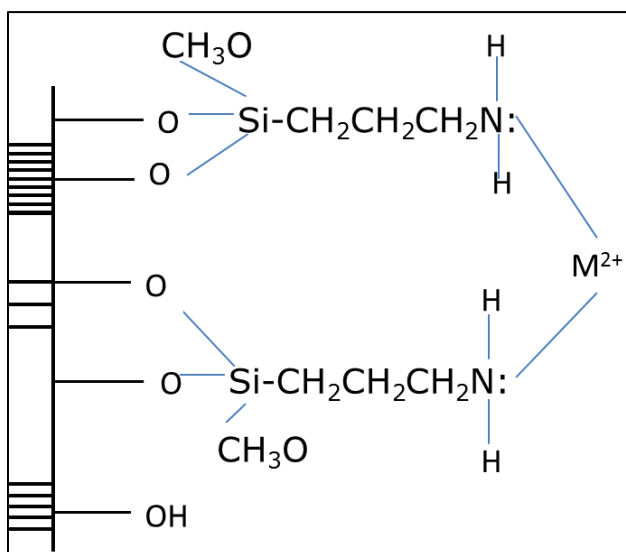


Figura 5.17 Esquema ilustrativo do modo de interação entre os íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.

Além da afinidade química, outro fator determinante no processo de adsorção desses íons metálicos é o tamanho dos seus volumes de hidratação, pois dificultam a sua mobilidade em solução e, além disso, quando os íons são adsorvidos bloqueiam a superfície, impedindo a adsorção de outros. Os volumes de hidratação para os íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} são, respectivamente, 147,8, 169,6 e 169,6 $cm^3 mol^{-1}$ (MARCUS, 1985).

5.3.1.1. Adsorção de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N em função do tempo de contato.

Os testes adsortivos foram realizados para determinar a capacidade de adsorção dessa matriz, levando-se em consideração o efeito do tempo de contato no intervalo de 0,5 a 24 h, a partir da utilização da solução aquosa dos nitratos desses metais a 0,01 $mol dm^{-3}$.

Na Figura 5.18 estão as curvas de adsorção dos cátions metálicos em função do tempo, nas matrizes Pali-N.

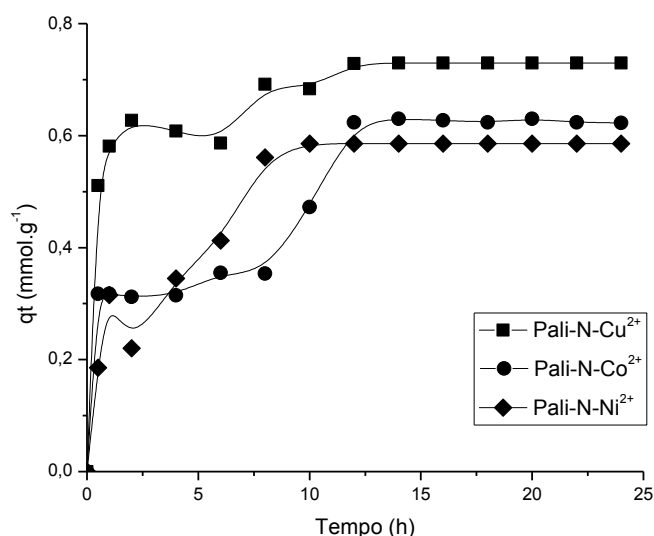


Figura 5.18 Isotermas de tempo para retenção dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} na concentração de $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a $298 \text{ K} \pm 1$ na matriz Pali-N.

Ao observar as curvas percebe-se um processo de adsorção intenso na primeira hora para todos os sistemas, sendo a do cobre maior na primeira hora e em toda a extensão da curva. Esse fato pode ser explicado pelo tamanho do volume de hidratação do cobre que é o menor entre os íons metálicos estudados. Os sistemas apresentaram tempos de equilíbrio em 15 h para todos os sistemas.

A isoterma do cobalto chama atenção pelo seu formato, onde nas primeiras 10 h de adsorção tem uma forte tendência para formar um patamar de saturação em $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$, porém nas horas seguintes ocorre um aumento súbito até atingir o equilíbrio com uma quantidade de íons adsorvidos que é exatamente o dobro, $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$, da quantidade adsorvida das horas iniciais. Esse perfil indica um modo de interação dos íons Co^{2+} com dois grupos $:\text{NH}_2$ ao mesmo tempo, nas primeiras 10 h e um modo de interação individual com os grupo amino na zona de equilíbrio da curva para a formação do complexo, como ilustra a Figura 5.19.

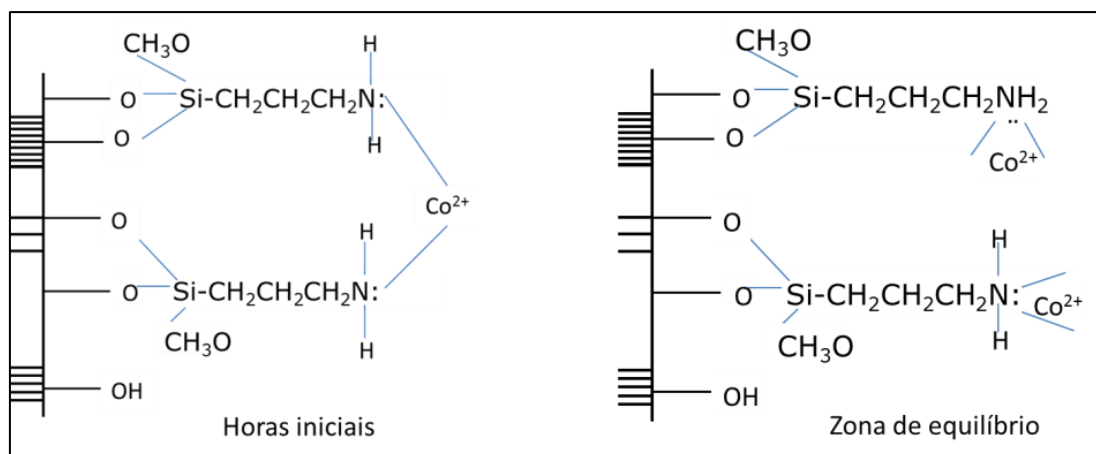


Figura 5.19 Ilustração do modo de interação do íon Co^{2+} com a amostra pali-N.

5.3.1.2. Estudo Cinético

O comportamento desses processos analisados a partir dos perfis das curvas mostradas na Figura 5.16 podem ser confirmados pelo estudo cinético. O estudo cinético foi realizado através da aplicação dos modelos cinéticos: pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula, representados nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 a partir dos gráficos na forma linearizada.

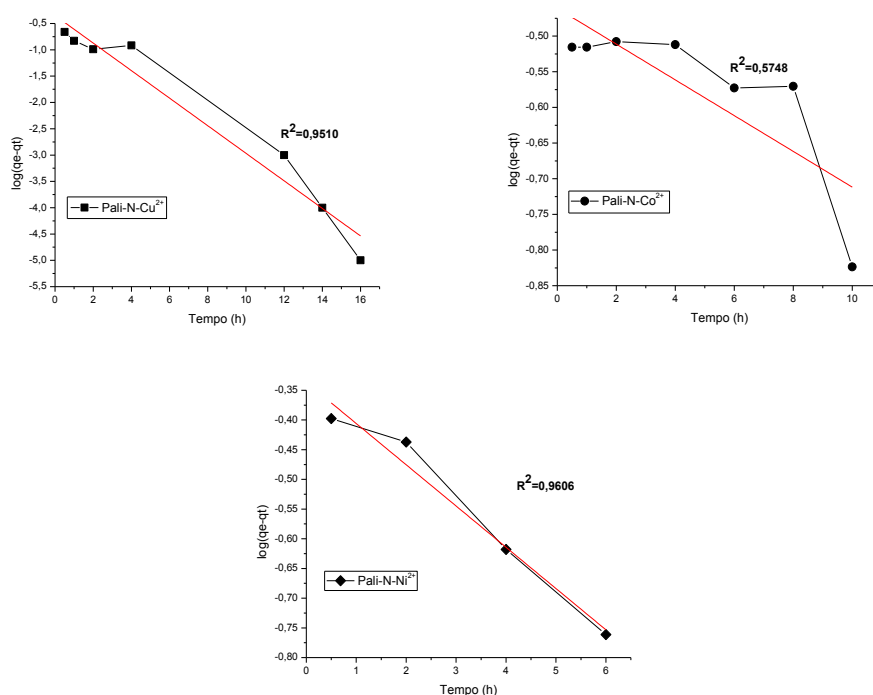


Figura 5.20 Cinética de pseudo 1ª ordem para adsorção a 298 K dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.

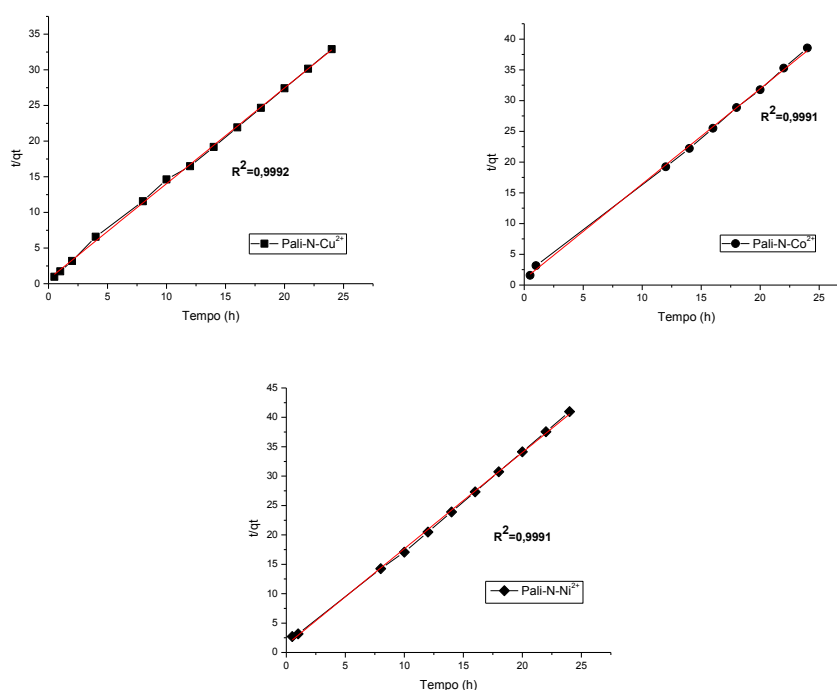


Figura 5.21 Cinética de pseudo 2ª ordem para adsorção a 298 K dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} tem Pali-N.

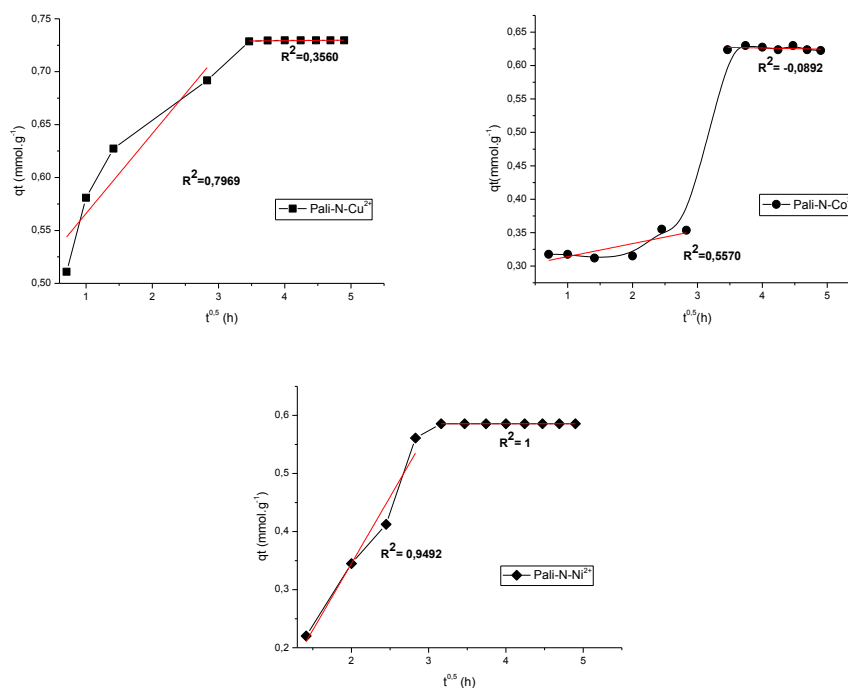


Figura 5.22 Difusão intrapartícula para adsorção a 298 K dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.

Conforme as Figuras 5.20 e 5.22, os gráficos nas formas linearizadas dos modelos de cinética de pseudo 1ª ordem e difusão intrapartícula não seguem um formato linear, o que indica que a adsorção

não obedece estes modelos cinéticos. Na cinética de primeira ordem, a velocidade de remoção do adsorvato é dependente da capacidade do adsorvente (LAGERGREN, 1898); enquanto na difusão intrapartícula o processo gradual de adsorção controla a velocidade de remoção do adsorvato (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). A partir da linearização dessas curvas os parâmetros como regressão linear (R^2), a quantidade adsorvida experimentalmente (q_e), a quantidade adsorvida calculada (q_{calc}), as constantes de velocidade k_1 , k_{id} , e o teste do Qui-quadrado (χ^2) foram obtidos, conforme Tabela 5.5. Os resultados mostram baixos valores de R^2 e altos do Qui-quadrado, sugerindo que os processos não estão descritos por cinética de pseudo 1ª ordem.

Os modelos de reação de pseudo 2ª ordem, Figura 5.21, provam que a razão tempo/quantidade adsorvida é uma função linear do tempo sugerindo que este modelo seja o mais favorável para a descrição do fenômeno de adsorção dos sistemas estudados (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das regressões lineares e não lineares dos gráficos para o modelo de pseudo 2ª ordem reforçam o ajuste desses sistemas a esse modelo, quando, conforme Tabela 5.5, apresentam valores de R^2 elevados e baixos de Qui-quadrado.

Tabela 5.5 Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula do processo de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em Pali-N.

Amostra	Pali-N- Cu^{2+}	Pali-N- Co^{2+}	Pali-N- Ni^{2+}
Pseudo primeira ordem			
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,6027	0,0577	0,1598
$q_{calc} (\text{mg g}^{-1})$	0,4484	0,3459	0,4608
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	0,4473	0,1517	0,3325
R^2	0,9510	0,5748	0,9606
χ^2	0,1247	0,6781	0,1571

Pseudo segunda ordem			
k_2 (g/(mg min))	0,2939	0,6208	1,0376
q_{calc} (mg g ⁻¹)	0,7312	0,6296	0,5917
q_e (mg g ⁻¹)	0,7295	0,6225	0,5857
R^2	0,9992	0,9991	0,9991
χ^2	0,3671	0,1171	0,0271
Difusão intrapartícula			
k_{id} (g/(mg min ^{1/2}))	0,0754	0,01	0,2293
C	0,4905	0,29	0,1137
R^2	0,7969	0,5570	0,9492
χ^2	0,3508	2,9158	0,2572

5.3.1.3. Isotermas de concentração

Como o modo de interação entre os íons Co^{2+} e superfície da Pali-N foram melhores, esse metal foi selecionado para os ensaios de concentração, que são os dados mais importantes para entender os mecanismos dos sistemas de adsorção. A isoterma de adsorção obtida em condições de equilíbrio está na Figura 5.23.

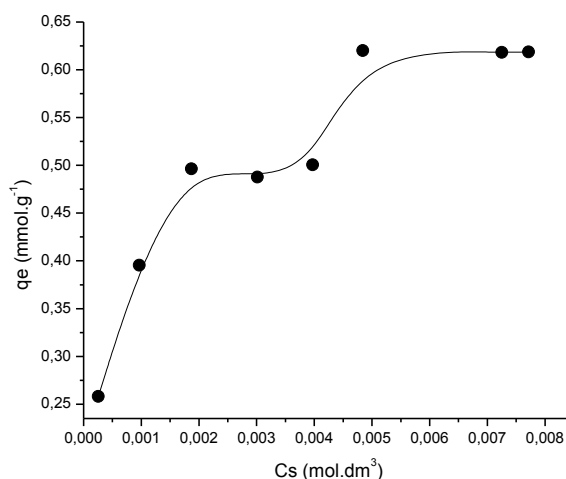


Figura 5.23 Isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} em Pali-N a 298 K $\pm$ 1.

A isoterma de concentração dos íons metálicos de Co^{2+} em Pali-N mostra uma rápida adsorção inicial, seguida pela formação de um pequeno patamar na concentração $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,50 \text{ mmol g}^{-1}$), que significa uma possível formação da monocamada. Em seguida a adsorção volta a aumentar até atingir um novo patamar e alcançar a sua saturação em $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$.

As equações das isotermas de Langmuir e Freundlich foram empregadas e comparadas com os dados experimentais. As suas formas linearizadas, encontram-se na Figura 5.24 e os parâmetros das equações na Tabela 5.6.

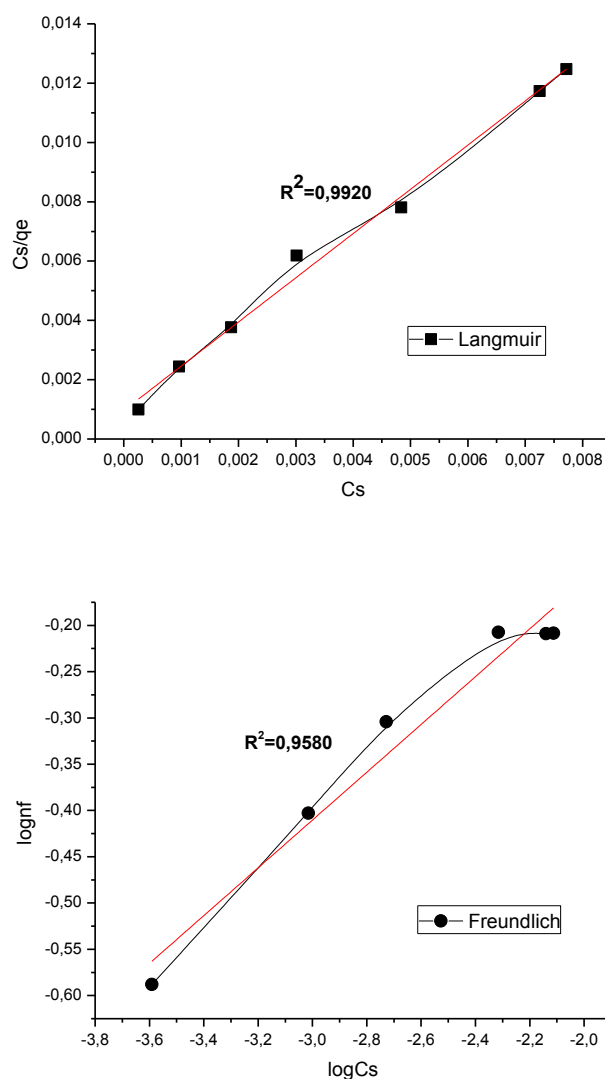


Figura 5.24 Formas linearizadas da isoterma de concentração dos íons Co^{2+} em pali-N a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich.

As suas formas linearizadas e os parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich permitem uma melhor avaliação dessas isotermas. Os dados sugerem que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de Langmuir. Por isso, conclui-se que esse processo acontece em sítios definidos na interface, em sítios de mesma energia, em monocamada e em superfície homogênea.

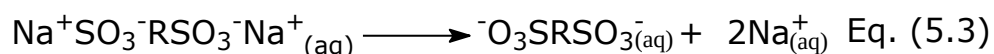
Tabela 5.6 Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons Co^{2+} em Pali-N a $298 \text{ K} \pm 1$.

Modelo	Pali-N- Co^{2+}
Langmuir	
$b \text{ (dm}^3 \text{ mg}^{-1}\text{)}$	1,495
$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,668
R^2	0,9920
χ^2	0,3016
Freundlich	
$K_f(\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1})^{1/n}$	0,5517
n	2,6434
R^2	0,9580
χ^2	2,7434

5.3.2. Adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali.

Nesta seção será investigada a capacidade de adsorção da Pali com três corantes reativos aniônicos, que possuem grupos sulfonatos em suas estruturas em função do tempo, pH e concentração.

Esses corantes reativos quando em solução aquosa sofrem processo de solubilização, gerando os grupos sulfonatos reativos, como mostra a Equação 5.3.



Por serem aniônicos, eles interagem por atração eletrostática com os sítios metálicos (Al^{3+} e Mg^{2+}) e/ou com os grupos silanóis protonados (SiOH_3^+), presentes na superfície da Pali em meio ácido. A Figura 5.25 ilustra a interação dos corantes com a superfície da Pali.

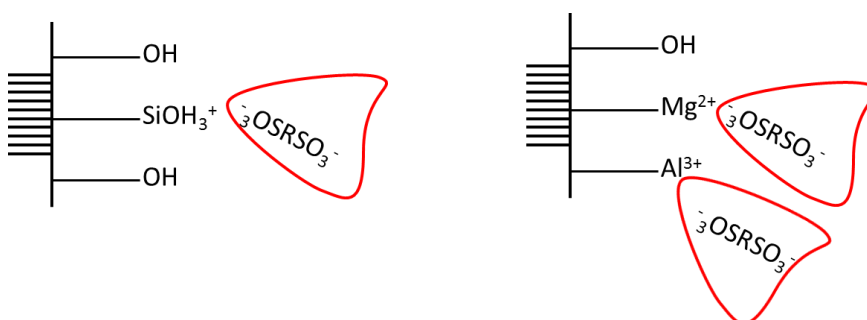


Figura 5.25 Esquema ilustrativo do modo de interação dos corantes aniônicos com a superfície da pali.

5.3.2.1. Adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali em função do tempo.

Os testes para determinar a capacidade de adsorção da paligorsquita foram realizados no intervalo de tempo de 0 a 240 min, a partir da utilização da solução aquosa dos corantes a 1000 mg g^{-1} e sob temperatura de $298 \text{ K} \pm 1$. As curvas obtidas encontram-se na Figura 5.26.

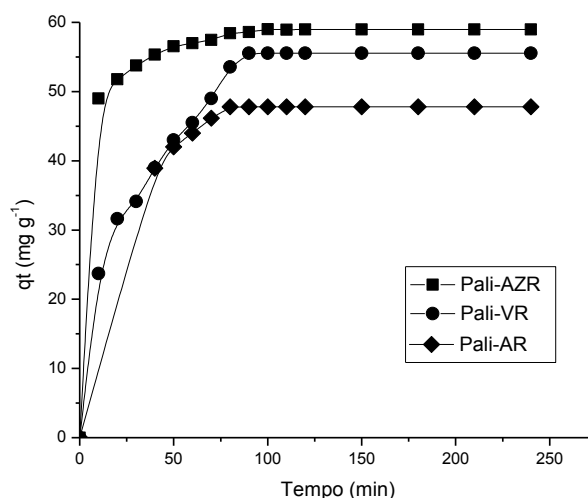


Figura 5.26 Isotermas de tempo para retenção dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e (AR) amarelo reativo GR na concentração de 1000 mg g^{-1} a $298 \text{ K} \pm 1$ em pali.

As curvas mostram que o comportamento de adsorção da paligorsquita frente aos três corantes é similar, onde nos minutos iniciais a adsorção é intensa e o equilíbrio é atingido rapidamente, sendo 90 min para os corantes azul reativo RN e vermelho reativo RB e 80 min para o corante amarelo reativo GR. Sendo assim, adotou-se nos ensaios subsequentes o tempo de 90 min para todos os corantes.

5.3.2.2. Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado a partir da aplicação dos modelos cinéticos: pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula, representados nas Figuras 5.27 a 5.29 a partir dos gráficos nas formas linearizadas.

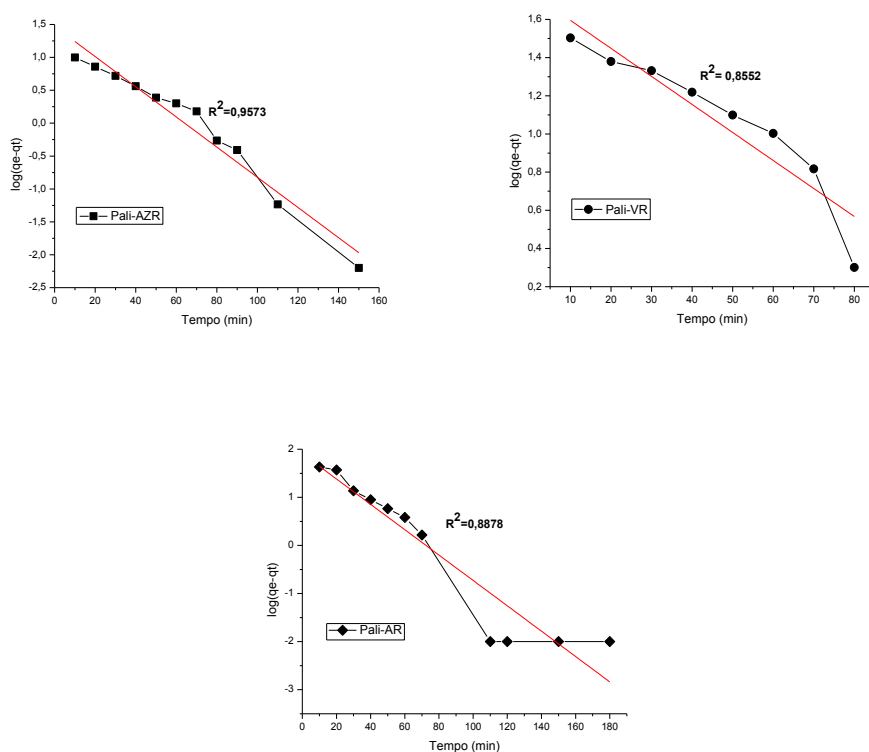


Figura 5.27 Cinética de pseudo 1^a ordem para adsorção a 298 K dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g⁻¹ em pali.

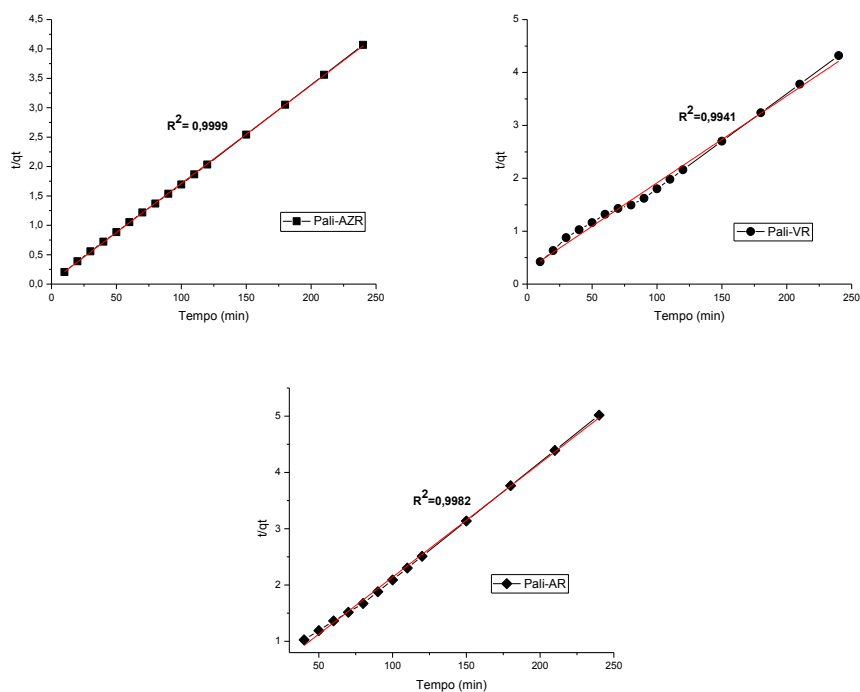


Figura 5.28 Cinética de pseudo 2^a ordem para adsorção a 298 K dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali na concentração de 1000 mg g⁻¹.

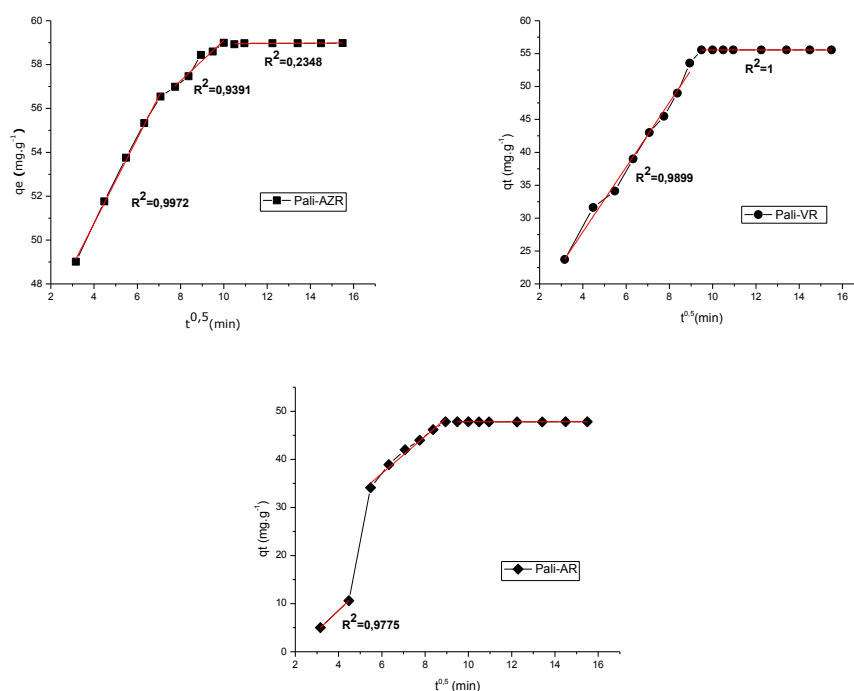


Figura 5.29 Difusão intrapartícula para adsorção a 298 K dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g⁻¹ em pali.

O modelo de pseudo 1^a ordem, na Figura 5.27, dá resultados razoáveis nos estágios iniciais de adsorção, porém em tempos mais elevados apresenta desvios notáveis, com exceção da referente a interação da pali com o azul reativo RN, cujos resultados são razoáveis ao longo de toda a curva. Para o modelo de pseudo 2^a ordem os resultados foram excelentes ao longo de toda a curva, com R² igual a 0,9999, 0,9941 e 0,9982, para o azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR, respectivamente. Além disso, os valores da quantidade adsorvida experimentalmente, q_e e a calculada, q_{calc}, são praticamente iguais, conforme dados da Tabela 5.7. Os demais parâmetros se encontram na Tabela 5.7. O excelente resultado para o modelo de pseudo 2^a ordem confirma que o processo químico, em vez do físico, controla a taxa de adsorção e que o processo depende da concentração do adsorvato.

Pelo modelo de difusão intrapartícula, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção, como apresentado na Figura 5.29. Os resultados mostraram que o processo de adsorção ocorreu para os corantes azul reativo RN e para o amarelo reativo GR em três etapas e

para o vermelho reativo RB em duas etapas. A primeira etapa, a etapa linear, para o amarelo reativo GR foi concluída em 20 min, enquanto que para o azul reativo RN em 50 min. O segundo estágio foi a etapa limitante, que aconteceu em um período de tempo de aproximadamente 50 min para ambos os corantes. O terceiro estágio refere-se ao equilíbrio final, onde a concentração do soluto e a disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção começam a decair. O processo de adsorção do vermelho reativo RB é caracterizado, apenas pela etapa inicial, concluída em 90 min e pelo equilíbrio final.

Tabela 5.7 Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula na remoção dos corantes azul de remazol RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali.

Amostra	Pali-AZR	Pali-VR	Pali-AR
Pseudo primeira ordem			
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0385	0,0338	0,0613
$q_{\text{calc}} (\text{mg g}^{-1})$	14,2147	55,2115	50,7761
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	13,2550	51,5182	50,7169
R^2	0,99649	0,85527	0,8878
Pseudo segunda ordem			
$k_2 (\text{g}/(\text{mg min}))$	0,1079	4,4951	0,6803
$q_{\text{calc}} (\text{mg g}^{-1})$	59,217	58,284	48,265
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	58,982	55,557	47,810
R^2	0,9999	0,9941	0,9982
Difusão intrapartícula			
$k_{\text{id}} (\text{g}/(\text{mg min}^{1/2}))$	1,94	4,92	3,85
C	43,01	55,55	13,94
R^2	0,9972	0,9899	0,9775

5.3.2.3. Isotermas de Adsorção

5.3.2.3.1. Otimização do pH

O estudo de pH foi realizado para encontrar o valor de pH de maior eficiência no processo de adsorção dos corantes sobre a paligorsquita. O tempo utilizado foi o tempo de equilíbrio determinado no estudo tempo.

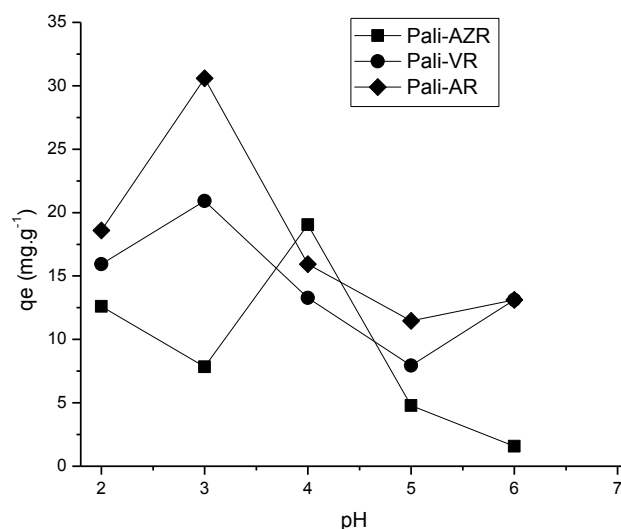


Figura 5.30 Efeito do pH na adsorção dos corantes azul reativo RN (AZR); vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g⁻¹ em pali.

Observa-se, a partir da Figura 5.30 que as curvas obtidas seguem uma tendência similar para os corantes vermelho reativo RB e amarelo reativo GR, onde o pH 3,0 é o que apresenta a melhor taxa de adsorção. Para o azul reativo RN a curva muda à tendência e apresenta em pH 4,0 a maior adsorção.

5.3.2.3.2. Isotermas de Concentração

As isotermas de concentração para adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR foram obtidas na

faixa de 100 a 1000 mg dm^{-3} a temperatura de $298 \text{ K} \pm 1$ estão na Figura 5.31.

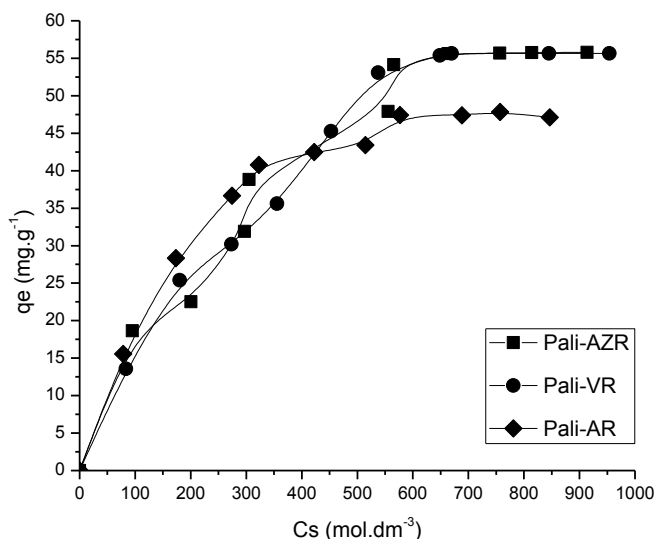


Figura 5.31 Isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali.

A Figura 5.31 mostra as isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali apresentam o mesmo perfil, com diferenças apenas nas taxas de adsorção e na concentração de equilíbrio. Para o azul reativo RB e vermelho reativo RN a taxa de adsorção máxima é igual a 55 mg g^{-1} e a concentração de equilíbrio é igual a 600 mg dm^{-3} . Para o amarelo reativo GR a taxa de adsorção máxima foi de 45 mg g^{-1} e a concentração de equilíbrio é igual 700 mg g^{-1} .

Para uma melhor avaliação dos processos de adsorção, as isotermas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Nas Figuras 5.32 e 5.33 encontram-se as formas linearizadas das isotermas a partir da Equação desses modelos, as quais indicam aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais considerando os coeficientes de correlação linear e os valores de regressão não linear dada pelo Qui-quadrado (χ^2).

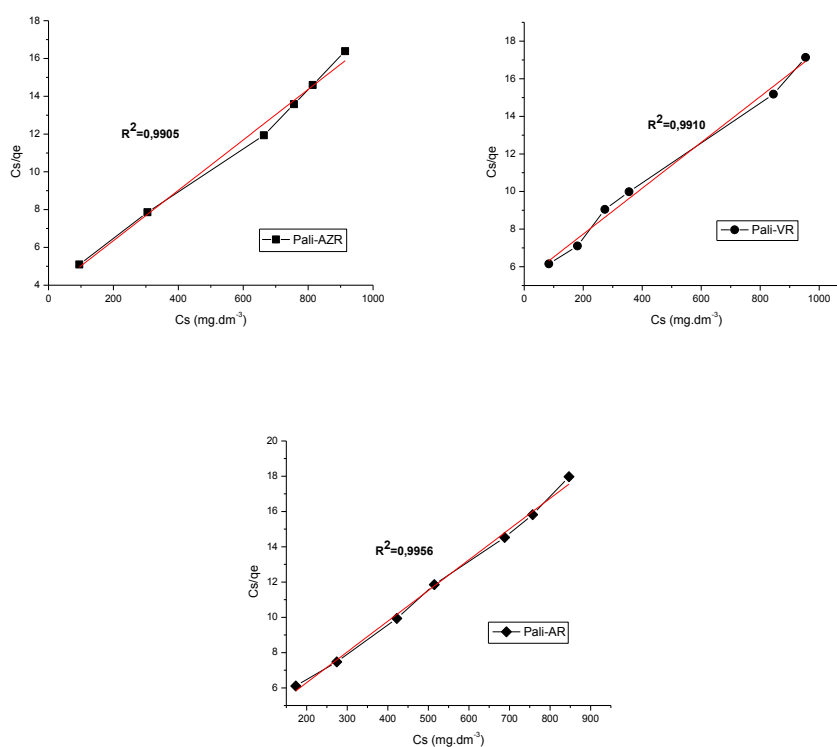


Figura 5.32 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali para o modelo de Langmuir.

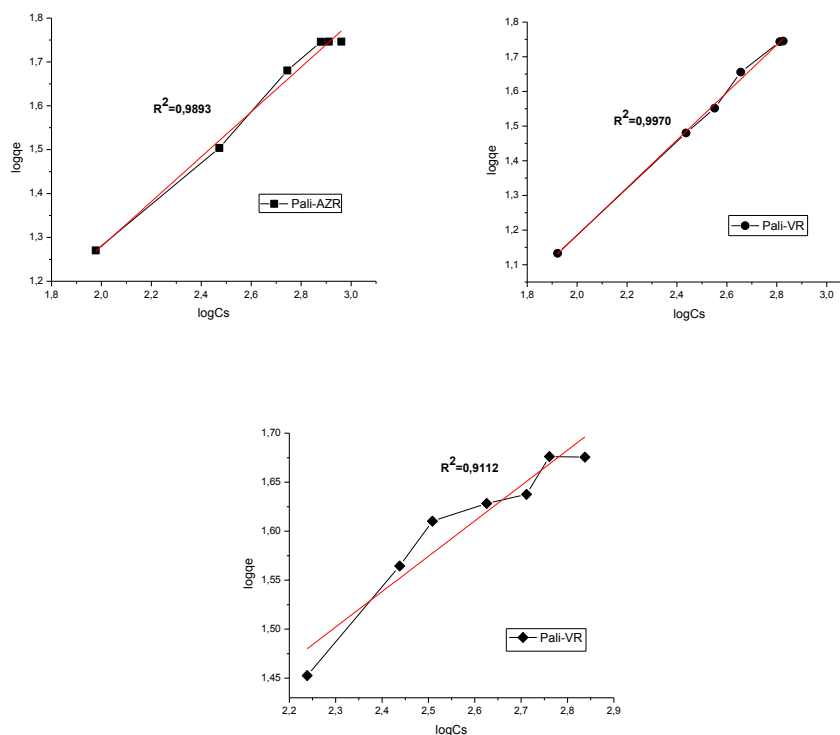


Figura 5.33 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali para o modelo de Freundlich.

Observando as Figuras 5.32 e 5.33, vê-se que todas as curvas mostraram resultados favoráveis ao modelo de Langmuir, com valores de R^2 maiores e valores do teste Qui-quadrado menores, como mostra a Tabela 5.8. Por isso, conclui-se que esse processo acontece em sítios definidos na interface, em sítios de mesma energia, em monocamada e em superfície homogênea.

Tabela 5.8 Dados obtidos a partir da Equação modificada de Langmuir e Freundlich na adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali.

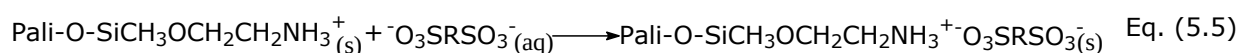
Modelo	Pali-AZR	Pali-VR	Pali-AR
Langmuir			
b (dm ³ mg ⁻¹)	0,0036	0,0023	0,0062
q _{máx} (mg.g ⁻¹)	74,962	82,034	57,405
R ²	0,9905	0,9910	0,9956
χ ²	0,6179	0,2481	0,1424
Freundlich			
K _f (mgg ⁻¹)(dm ³ mg ⁻¹) ^{1/n})	1,8057	0,6488	4,7019
n	1,9556	1,4567	2,7713
R ²	0,9893	0,9970	0,9112
χ ²	0,4168	0,1449	0,5515

5.3.3. Adsorção dos corantes azul reativo RB, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali – N.

A amostra Pali-N foi utilizada na adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em solução aquosa. A amostra de Pali-NN não foi utilizada, devido ao seu baixo índice de imobilização.

As superfícies de sólidos organofuncionalizadas com moléculas contendo centros ativos de nitrogênio dispõe de maior número de sítios

ativos, por isso uma maior capacidade adsortiva quando comparada com as suas matrizes de partida, nesse caso com a pali. Nesse sentido, espera-se que a pali-N tenha um potencial de adsorção maior que a pali. Porém em uma primeira análise, vê-se que a interação entre os centros básicos de nitrogênio da superfície organofuncionalizada e os grupos sulfonatos aniônicos dos corantes, não é favorável por ambos possuírem excesso de elétrons. Essa situação foi alterada operando com os sistemas em meio ácido, uma vez que os grupos nitrogenados sofrem protonação, e essa superfície passa a interagir por atração eletrostática com os corantes. A Equação 5.4 mostra a reação entre a superfície protonada da pali-N e os corantes aniônicos.



A seguir, a Figura 5.34 representa o modo de interação entre o corante e a superfície organofuncionalizada da pali.

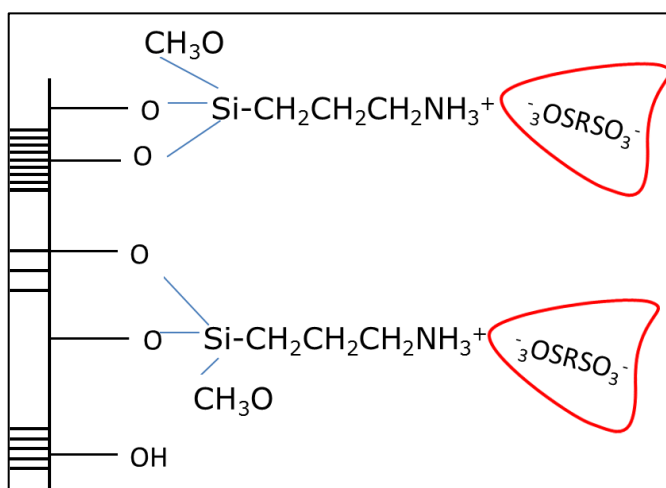


Figura 5.34 Esquema ilustrativo da interação dos corantes aniônicos com a superfície organofuncionalizada da pali.

5.3.3.1. Adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em Pali – N em função do tempo.

Os testes para determinar a capacidade de adsorção da pali-N foram realizados, assim como na pali, no intervalo de tempo de 0 a 240 min, a partir da utilização da solução aquosa dos corantes a 1000 mg g^{-1} e sob temperatura de $298 \text{ K} \pm 1$. As curvas obtidas encontram-se na Figura 5.35.

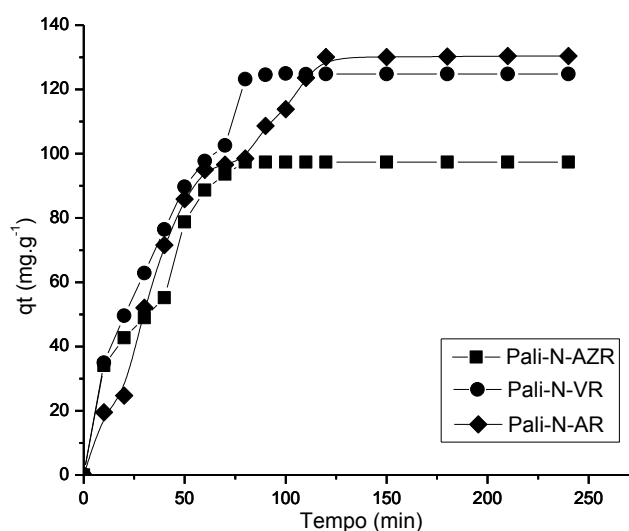


Figura 5.35 Isotermas de tempo para retenção dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g^{-1} a $298 \text{ K} \pm 1$ em pali-N.

As curvas apresentam comportamento de adsorção similares, em que nos 50 min iniciais a adsorção é rápida e intensa, tendo a partir daí uma tendência para formar patamar de saturação, o que indica a formação da monocamada. Para os corantes azul reativo RN e vermelho reativo RB o equilíbrio foi alcançado a partir dos 70 min e para o amarelo reativo GR a partir dos 110 min. Essa diferença no tempo de saturação entre os corantes pode ser explicada ao observar a conformação de suas moléculas apresentada na Figura 4.1. Por ter maior linearidade do que a molécula do azul reativo RN e vermelho reativo RB, as forças

intermoleculares do amarelo reativo GR são mais rígidas, o que dificulta o transporte de suas moléculas da fase fluida à superfície do sólido, bem como o seu movimento nessa superfície. Outro fator que chama atenção diz respeito aos tempos obtidos para adsorção desses corantes na pali, conforme Figura 5.26, pois se esperava que na pali com a superfície organofuncionalizada, esses tempos de adsorção fossem menores, já que o número de sítios ativos nessa última são maiores. Esse comportamento é explicado pelo efeito do impedimento estérico, muito mais pronunciado na superfície da pali-N. E por fim, ao comparar a capacidade adsortiva entre essas duas superfícies, vê-se que a Pali-N apresenta uma maior capacidade devido aos grupos presentes serem mais efetivos.

5.3.3.2. Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado a partir da aplicação dos modelos cinéticos: pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula, representados nas Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 a partir dos gráficos nas formas linearizadas.

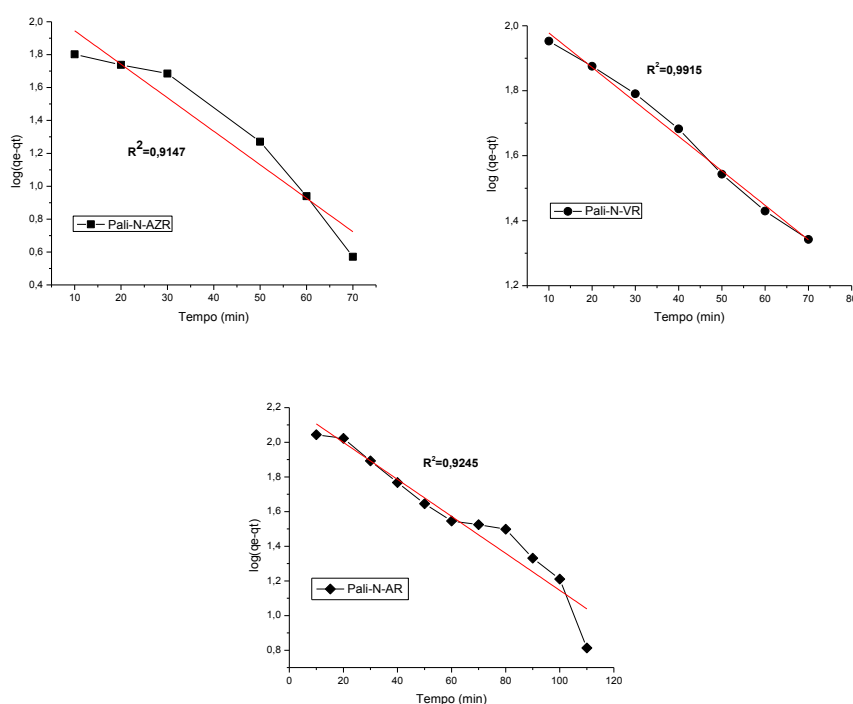


Figura 5.36 Cinética de pseudo 1ª ordem para adsorção a $298\text{ K} \pm 1$ dos corantes azul reativo RN (AZR) vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g^{-1} em pali-N.

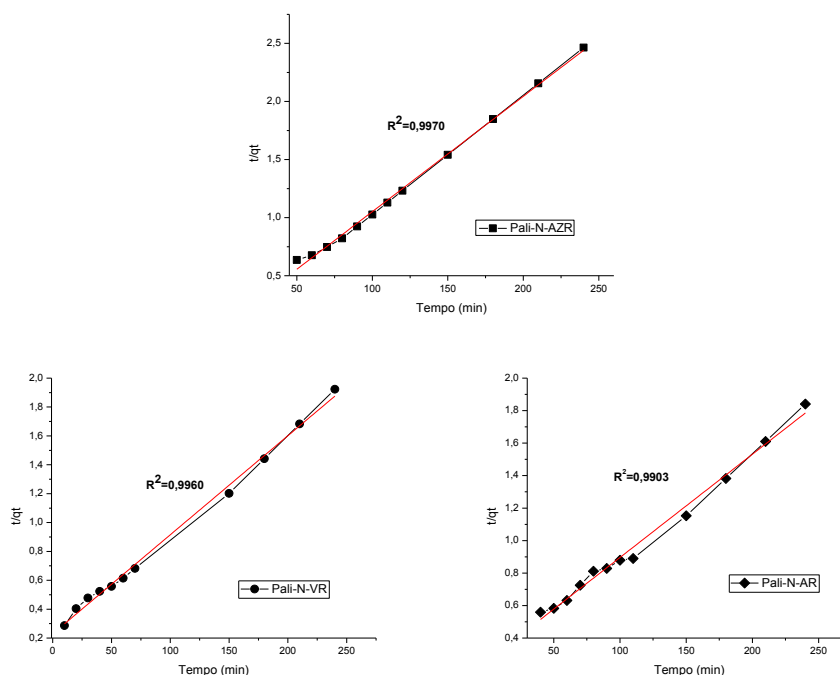


Figura 5.37 Cinética de pseudo 2ª ordem para adsorção a $298\text{ K} \pm 1$ dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g^{-1} em pali-N.

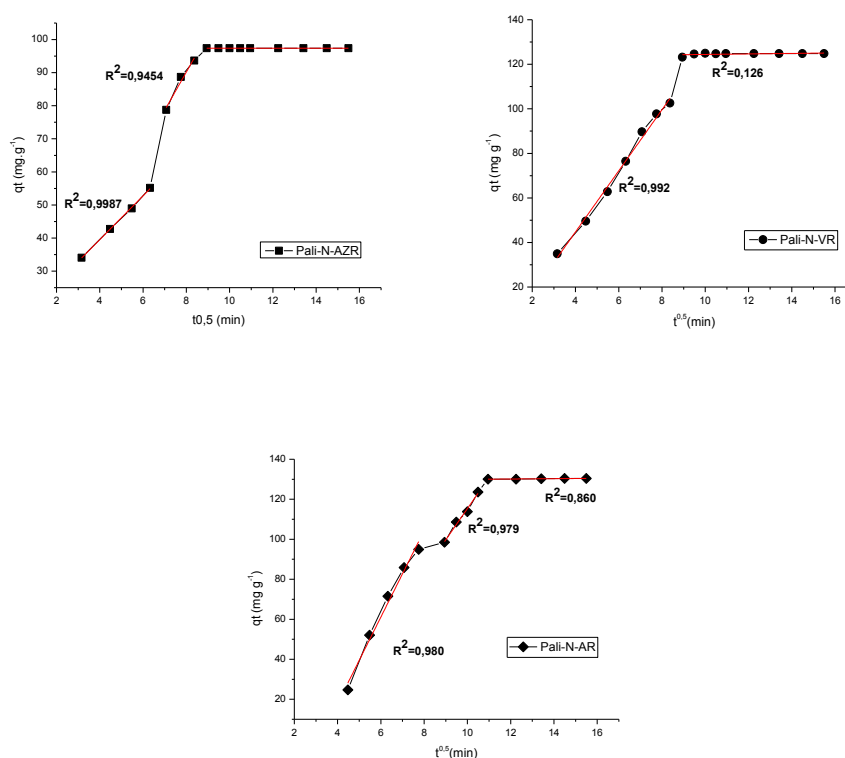


Figura 5.38 Difusão intrapartícula para adsorção a $298\text{ K} \pm 1$ dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g^{-1} em pali-N.

Os parâmetros resultantes do estudo cinético estão resumidos na Tabela 5.9. Os dados mostram um bom ajuste do processo de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem indicado pelos valores de R^2 e entre os valores q_e (experimental) e q_{calc} (calculado). Isso indica que o modelo de pseudo segunda ordem descreve o processo de adsorção entre pali-N e os corantes, portanto a quimissorção predomina nesse processo.

É possível, pelo modelo de difusão intrapartícula, identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente aos dados obtidos experimentalmente, como apresentado na Figura 5.38. Os resultados mostraram que o processo de adsorção ocorreu para o vermelho reativo RB em duas etapas, enquanto para o azul reativo RN e amarelo reativo GR em três etapas. A primeira etapa, a etapa linear, para o azul reativo RN e amarelo reativo GR foi concluída em 50 min, indicando adsorção instantânea na superfície externa do sólido. O segundo estágio foi a etapa limitante. O terceiro estágio refere-se ao equilíbrio final, onde a concentração do soluto e a disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção começam a decair. O processo de adsorção do vermelho reativo RB é caracterizado, apenas pela etapa inicial, concluída em 80 min e pelo equilíbrio final.

Tabela 5.9 Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula na remoção dos corantes vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali-N.

Amostra	Pali-N-AZR	Pali-N-VR	Pali-N-AR
Pseudo primeira ordem			
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0467	0,0244	0,0613
$q_{\text{calc}} (\text{mg g}^{-1})$	140,92	121,33	163,21
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	135,58	99,400	152,27
R^2	0,9147	0,9915	0,9245
Pseudo segunda ordem			

k_2 (g/(mg min))	0,3486	7,9674	0,6803
q_{calc} (mg g ⁻¹)	98,278	127,95	134,50
q_e (mg g ⁻¹)	97,391	124,81	130,40
R^2	0,9970	0,9960	0,9903
Difusão intrapartícula			
k_{id} (g/(mg min ^{1/2}))	6,6202	293,54	21,617
C	13,049	-53,660	-68,600
R^2	0,9987	0,9903	0,9807

5.3.3.3. Isotermas de Adsorção

5.3.3.3.1. Otimização do pH

O estudo de pH foi realizado para encontrar o valor de pH de maior eficiência no processo de adsorção dos corantes sobre a pali-N. O tempo utilizado foi o tempo de equilíbrio determinado no estudo cinético.

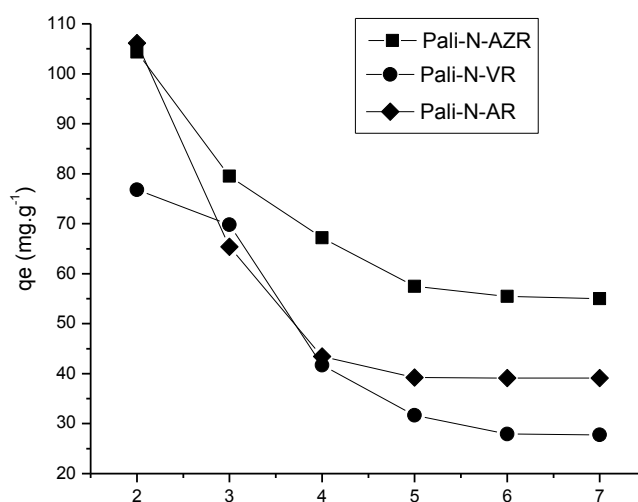


Figura 5.39 Efeito do pH na adsorção dos corantes azul reativo RN (AZR) vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) na concentração de 1000 mg g⁻¹ em pali-N.

Observa-se, a partir da Figura 5.39 que as curvas obtidas seguem uma tendência similar para os corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR, onde o pH 2,0 é o que apresenta a melhor capacidade de adsorção. Como detectado anteriormente, em meio ácido a superfície da paligorsquita organofuncionaliza (pali-N) sofre protonação, o que favorece a adsorção dos corantes por atração eletrostática. A medida que o pH da solução aumenta, vê-se que a capacidade de adsorção diminui, isso acontece porque as interações que predominam, assim como na pali, são as ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis (SiOH) e os corantes.

5.3.3.3.2. Isotermas de Concentração

As isotermas de concentração para adsorção dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR foram obtidas na faixa de 100 a 1000 mg dm⁻³ a temperatura de 298 K ±1, cujos resultados estão na Figura 5.40.

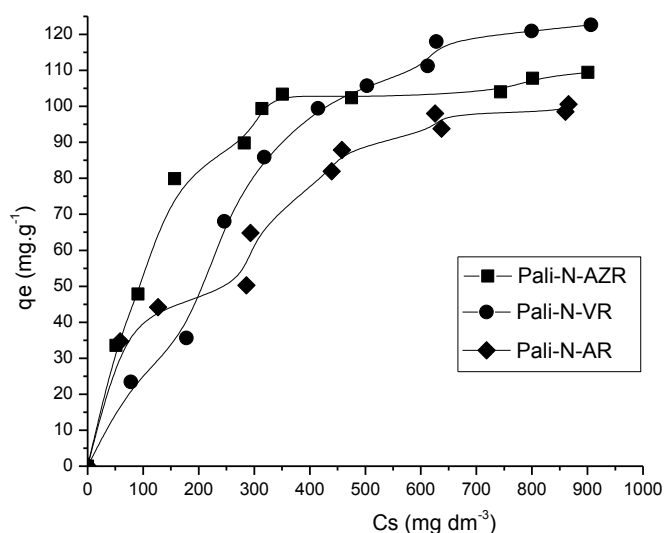


Figura 5.40 Isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N.

A Figura 5.40 mostra as isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN, vermelho reativo RB e amarelo reativo GR em pali-N, que apresentam o mesmo perfil, com pequenas diferenças nas taxas de adsorção. Para o azul reativo RN a adsorção máxima foi de 110 mg g^{-1} , para o vermelho reativo RN a adsorção máxima foi igual a 120 mg g^{-1} , enquanto que para o amarelo reativo GR a adsorção máxima foi em torno, 100 mg g^{-1} . Estes valores são consideravelmente maiores que aqueles obtidos na pali, 55, 55 e 45 mg g^{-1} , respectivamente.

Para uma melhor avaliação dos processos de adsorção, as isotermas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Nas Figuras 5.41 e 5.42 encontram-se as formas linearizadas das isotermas a partir da Equação desses modelos, as quais indicam aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais considerando os coeficientes de correlação linear e não linear.

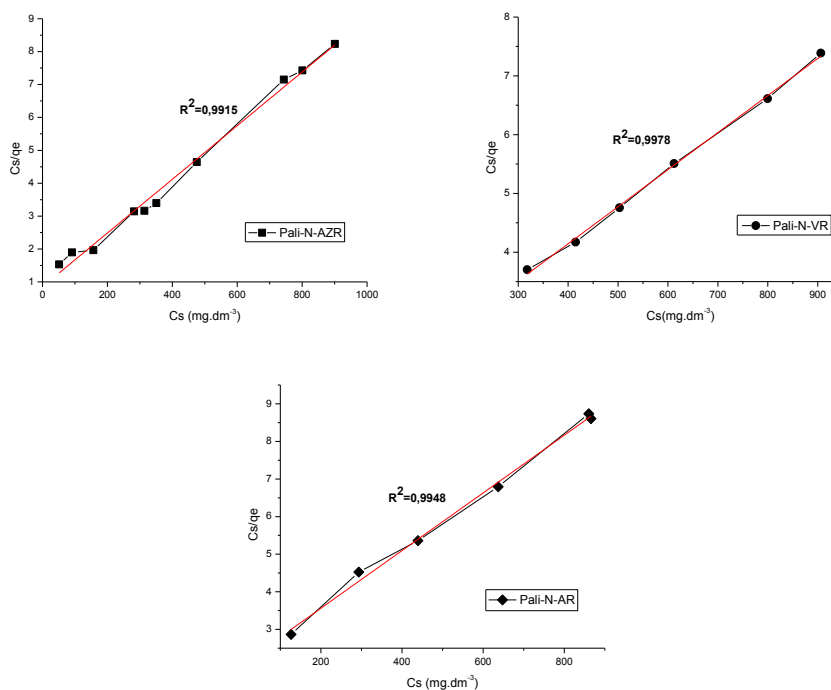


Figura 5.41 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N para o modelo de Langmuir.

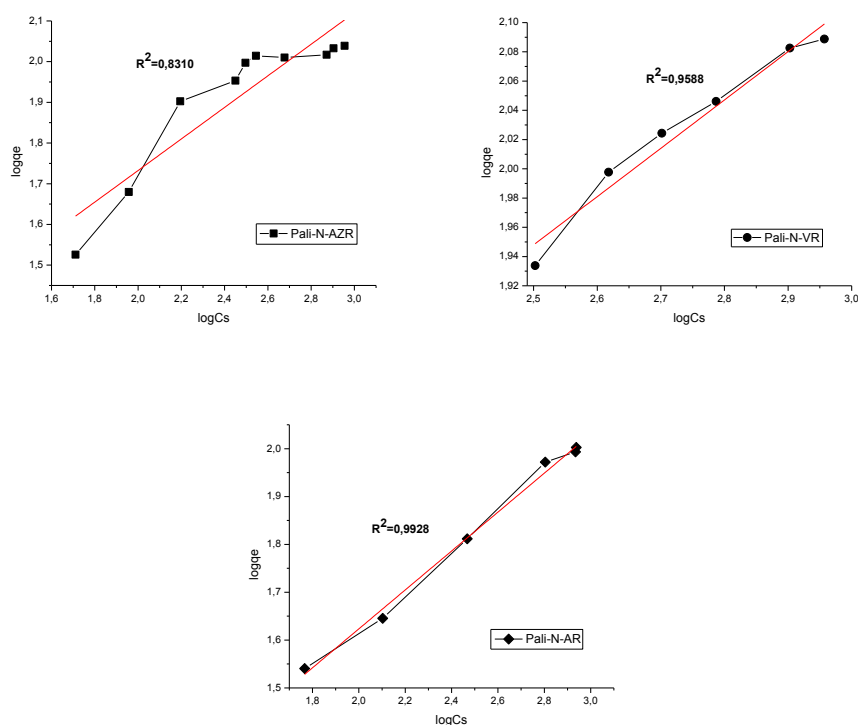


Figura 5.42 Formas linearizadas das isotermas de concentração dos corantes azul reativo RN (AZR) vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N para o modelo de Freundlich.

Observando as Figuras 5.41 e 5.42, vê-se que todas as curvas mostraram resultados favoráveis ao modelo de Langmuir, com valores de R^2 maiores e valores do teste Qui-quadrado menores, quando comparados aos resultados obtidos em relação ao modelo de Freundlich, como mostra a Tabela 5.8. Por isso, conclui-se que esse processo acontece em sítios definidos na interface, em sítios de mesma energia, em monocamada e em superfície homogênea.

Tabela 5.10 Dados obtidos a partir da Equação modificada de Langmuir e Freundlich na adsorção dos corantes azul reativo RN (AZR), vermelho reativo RB (VR) e amarelo reativo GR (AR) em pali-N.

Modelo	Pali-N-AZR	Pali-N-VR	Pali-N-AR
Langmuir			
$b \text{ (dm}^3 \text{ mg}^{-1}\text{)}$	0,0095	0,0038	0,0037
$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	122,54	158,73	130,37
R^2	0,9915	0,9978	0,9948

χ^2	2,1833	0,0846	0,3544
Freundlich			
$K_f(\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	9,0494	16,266	6,4566
n	2,5779	3,0243	2,4586
R^2	0,8310	0,9588	0,9928
χ^2	17,709	28,043	0,4088

Capítulo 6

Conclusões

6.0 Conclusões

O conjunto de caracterizações permitiu concluir que a amostra de paligorsquita utilizada neste trabalho apresenta pureza elevada, uma vez que em seu DRX só aparecem fases cristalográficas da paligorsquita, sendo o pico principal em 1,03 nm e de mais nenhum outro argilomineral, apenas de quartzo, fato muito comum em argilominerais naturais. A partir das outras técnicas de caracterização como IV, RMN de ^{27}Al e ^{29}Si , análise textural e MEV, pode-se constatar que a paligorsquita tem caráter dioctaédrico e uma forte presença de Al^{3+} nas folhas octaédricas, uma área superficial calculada pelo método BET igual a $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e fibras entrelaçadas formando agregados.

As amostras submetidas às reações de modificação com os agentes sililantes mostraram-se efetivas, principalmente para o 3-aminopropiltrimetoxissilano, pois apresentou índice de imobilização, $0,92 \text{ mmol g}^{-1}$, maior do que o 3-propiletilenodiaminatrimeoxissilano, $0,67 \text{ mmol g}^{-1}$, além disso o modo de ligação para ambos foi o modo bidentado. A efetividade dessas reações foi reforçada pelos dados obtidos nos espectros de IV, os quais mostram vibrações características das ligações C-H em 2938 e 2853 cm^{-1} e das ligações N-H em 3270 cm^{-1} e em 1550 cm^{-1} presentes nesses silanos.

Os ensaios de adsorção realizados apontam a paligorsquita nas formas pura e modificada como sendo um material adequado para ser utilizado como adsorvente dos metais pesados e dos corantes aniônicos em solução aquosa. A amostra pali-N apresentou uma capacidade de adsorção máxima igual a $0,727$, $0,620$ e $0,586 \text{ mmol g}^{-1}$ para os íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Para os corantes reativos azul reativo RN, vermelho RB e amarelo GR os valores foram 110 , 120 e 100 mg g^{-1} , respectivamente. Além do mais, a interação desses poluentes com a superfície, foi química, confirmada pelo estudo cinético, quando todos os sistemas se adequaram ao modelo cinético de pseudo 2ª ordem.

Desta feita, o argilomineral dioctaédrico paligorsquita, mostrou-se eficiente como adsorvente dessas substâncias poluentes, podendo, portanto, contribuir para promover o controle ambiental.

Pode-se ainda como sugestões para trabalhos futuros que complementariam o estudo realizado nessa tese, realizar caracterizações das amostras Pali-N e Pali-NN através das técnicas de RMN de ^{29}Si e ^{13}C , para melhor entender o modo de interação dos silanos com a superfície da pali, bem como a caracterização textural para acompanhar as variações na área superficial das amostras modificadas. Pode-se ainda nos ensaios de adsorção realizar estudo calorimétrico para melhor entender a natureza das ligações pali/corante, pali-modificada/metais e pali-modificada/corantes. Por fim, as amostras modificadas obtidas nos ensaios de adsorção (Pali-N-AZR, Pali-N-VR e Pali-N-AR) podem ser utilizadas como adsorventes de íons metálicos, uma vez que a superfície dessas amostras apresenta uma natureza negativa.

Capítulo 7

Referências

Bibliográficas

7.0 Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, Wiley, 1990.

AI-HARAHSEH, A.; TARAWNEH, K.; BATIHA, M. M. Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science*. 255, 8098, 2009.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering Journal*. 7, 79, 2001.

ALVES, A. P. M. Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas. 2009. 122p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, [s.n.]. João Pessoa, 2009.

AUGSBURGER, M. S.; STRASSER, E.; PERINO, E.; MERCADER, R. C.; PEDREGOSA, J. C. FTIR and MOSSBAUER Investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 59, 175, 1998.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. CATION AND ANION EXCHANGE. In *Handbook of Clay Science.*, BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Estados Unidos, 2006.

BOUDIAF, H. Z.; BOUTAHALA, M. Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*. 22, 735, 2011.

BOUNA, L.; RHOUTA, B.; AMJOUD, M.; MAURY, F.; LAFONT, M. C.; JADA, A.; SENOCQ, F.; DAOUDI, L.; Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported natural palygorskite microfibers. *Applied Clay Science*, 52, 301, 2011.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENGE, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Handbook of Clay Science.*, BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Espanha, 2006.

CHANG, Y.; LIU, H.; ZHA, F.; CHEN, H.; REN, X.; LEI, Z. Adsorption of Pb(II) by N-methylimidazole modified palygorskite. *Chemical Engineering Journal*. 167, 183, 2011.

CHAKRABORTY, S.; BASU, J.K.; DE, S.; DASGUPTA, S. Adsorption of Reactive Dyes from a Textile Effluent Using Sawdust as the Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45, 4732, 2006.

CHEN, D.; CHEN, J.; LUAN, X.; JI, H.; XIA, Z. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*. 171, 1150, 2011.

CHEN, H.; WANG, A. Adsorption characteristics of Cu (II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgite composite. *Journal of Hazardous Materials*. 163, 223, 2009.

CHEN, H.; ZHAO, J.; ZHONG, A.; JIN, Y. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 174, 143, 2011.

CHEN, T.; HAIBO, L.; LI, J.; CHEN, D.; CHANG, D.; KONG, D.; FROST, R. L. Effect of thermal treatment on adsorption-desorption of ammonia and

sulfur dioxide on palygorskite: Change of surface acid-alkali properties. Chemical Engineering Journal. 166, 1017, 2011.

CIOLA, R. Fundamentals, K. S. W.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Applied Chemical 54, 2201, 1982. *Notas de Catálise*. 1ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Química Nova, 28, 433, 2005.

DEL RÍO, M. S.; DOMÉNECH, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; PASCUAL, M. L. V. A.; SUÁREZ, M. e GÁRCIA-ROMERO, E. The Maya Blue Pigment, capítulo 18. In *Developments in clay Science*, volume 3 – *Developments in palygorskite-sepiolite research – a new outlook on these nanomaterials*. GALAN, E. e SINGER, A. Ed. Elsevier, Holanda, 2011.

FAN, Q.; SHAD, D.; LU, Y.; WU, W.; WANG, X. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni (II) to Na-attapulgite. Chemical Engineering Journal. 150, 188, 2009.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R., *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FONSECA, I. S. Sumário Mineral 2012. Departamento Nacional de Produção Mineral. Acessado em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicação/mostra_imagem.asp?IDBBancoArquivo=7366.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. Química Nova, 26, 699, 2003.

FOUST, A. S. et al. Princípios de Operações Unitárias. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 44, 43, 2009.

FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions. Desalination. 250, 26, 2010.

FROST, R. L.; XI, Y.; HE, H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. Journal of Colloid and Interface Science. 341, 153, 2010.

FYFE, C.A., e KENNEDY, G.J. Silicon sites in sepiolite and palygorskite. Clays and Clay Minerals, 34, 99, 1986.

FYFE, C. A., THOMAS, J. M., KLINOWSKI, J., and GOBBI, G. C. Magic-angle-spinning NMR (MAS-NMR) spectroscopy and the structure of zeolites. Angewandte Chemie International Edition. 22, 259, 1983.

GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. Transition Metal Chemistry – The valence shell in d-block chemistry. P175. VCH. Weinheim, Alemanha, 1994.

GAN, F.; ZHOU, J.; WANG, H.; DU, C.; CHEN, X.; Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. 43, 2907, 2009.

GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R.; Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated

montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. *Applied Clay Science*, 42, 116, 2008.

GILLES, C. H.; SMITH, D. J.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 755, 1974.

GONZALEZ, F.; PESQUERA, C.; BENITO, I.; MENDIOROZ, S.; PAJARES, J.A., Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite. *Clays and Clay Minerals*. 37, 258, 1989.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 162, 39, 2011.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLIL, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science*. 42, 410, 2009.

GOMES, C. F. Argilas e o que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1988.

HE, M.; ZHU, Y.; YANG, Y.; HAN, B; ZHANG, Y. Adsorption cobalt (II) ions from aqueous solutions by palygorskite. *Applied Clay Science*. 54, 292, 2011.

HO, Y-S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70, 115, 1998.

INSKEEP, W. P., BAHAM, J. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite at Low Surface Coverage. *Soil Science Society of America*. 47, 660, 1983.

KREKELER, M. P. S.; GUGGENHEIM, S. Defects in microstructure in palygorskite-sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study. *Applied Clay Science*. 39,98,2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química. Nova*, 25, 78, 2002.

LAI, S.; YUE, L.; ZHAO, X.; GAO, L. Preparation of silica powder with high whiteness from palygorskite. *Applied Clay Science*. 50, 432, 2010.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society*. 1361, 40, 1918.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview; *Applied Clay Science*, 59-60, 84, 2012.

LIU, Y.; WANG, W.; WANG, A. Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue. *Powder Technology*. 225, 124, 2012.

LIU, H.; CHEN, T.; CHANG, D.; QING, C.; KONG, D.; CHEN, D.; XIE, J.; FROST, R. L.; Effect of rehydration on structure and surface properties of thermally treated palygorskite. *Journal of Colloid and Interface Science* 393, 87, 2013.

LIU, H.; CHEN, T.; CHANG, D.; CHEN, D.; QING, C.; XIE, J.; FROST, R. L. The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 111, 409, 2013.

LIU, Q.; YAO, X.; CHENG, H.; FROST, R. L. An infrared spectroscopic comparison of four Chinese palygorskites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, 784, 2012.

LUHMER, M.; D'ESPINOSE, J. B.; HOMMEL, H. ; LEGRAND, A. P. High-resolution ²⁹Si solid-state NMR study of silicon functionality distribution on the surface of silicas. *Magnetic Resonance Imaging*. 14, 911, 1996.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M., *Atapulgita e Sepiolita. Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. Capítulo 9, p. 201. Centro de Tecnologia Mineral – Ministério de Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2005.*

MAQUEDA, C.; AFONSO, M. S.; MORILLO, E.; SÁNCHEZ, R. M. T.; PERES-SAYAGO, M.; UNDABEYTIA, T. *Applied Clay Science*. 2012. <http://dx.doi.org/doi.10.1016/j.clay.2012.10.017>.

MARCUS, Y., *Ion Solvation*, John Wiley, Great Britain, 1985.

MARTÍN, S.M.J.; DORADO, M. C.; HOYO, C.; CRUZ, M. S. R; *Journal Hazardous Materials*, 150, 115, 2008.

MELO, D. M. A.; RUIZ, J. A. C.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V.; MARTINELLI, A. E. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 352, 2002.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F., *Verified syntheses of mesoporous materials, Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 2009, 170–223.

MULLER, D., GESSNER, W., BEHREND, H. J., and SCHELER, G. Determination of the aluminum coordination in aluminum-oxygen

compounds by solid-state high resolution ^{27}Al NMR. Chemical Physics Letters. 79, 59-62, 1981.

OLIVEIRA, A. M. B. M. Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição – estudos cinéticos e do equilíbrio. 2011. 115p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, [s.n.]. João Pessoa, 2011.

ONAL, M.; SARIKAYA, Y.; Some physicochemical properties of a clay containing smectite and palygorskite. Applied Clay Science, 44, 161, 2009.

PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 152, 2, 2009.

POST, J.L.; CRAWFORD, S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. Applied Clay Science; 36:232, 2007.

RIBEIRO, J. A. S. Sumário Mineral 2012. Departamento Nacional de Produção Mineral. Acessado em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicação/mostra_imagem.asp?IDBBancoArquivo=7366.

SANZ, J. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; SANZ, J.; ROBERT, J. L. Influence of Structural Factors on ^{29}Si and ^{27}Al NMR Chemical Shifts of Phyllosilicates 2:1. Physics and Chemistry of minerals. 45, 19, 2006.

SARKAR, B.; XI, Y.; MEGHARRAJ, M.; NAIDU, R.; Orange II adsorption on palygorskite modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide – An isotherm and Kinect study. *Applied Clay Science*. 51, 370, 2011.

SCHOONHEYDT, R.A.; JOHNSTON, C.T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. In *Handbook of Clay Science.*, BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Estados Unidos, 2006.

SHEINDORF, C.H.; REBHUN, M.; M SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 79, 136, 1981.

SILVA, C. S. Sumário Mineral 2012. Departamento Nacional de Produção Mineral. Acessado em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicação/mostra_imagem.asp?IDBBancoArquivo=7366.

SILVA, M. M. F.; OLIVEIRA, M. M.; AVELINO, M. C.; FONSECA, M.G.; ALMEIDA, R. K. S.; SILVA FILHO, E. C. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. *Chemical Engineering*, 203, 259, 2012.

SING, K. S. W.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Applied Chemical* 54, 2201, 1982.

SUÁREZ, M. e GÁRCIA-ROMERO, E. Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite, capítulo 2. In *Developments in clay Science*, volume 3 – Developments in palygorskite-sepiolite research – a new

outlook on these nanomaterials. GALAN, E. e SINGER, A. Ed. Elsevier, Holanda, 2011.

SUÁREZ. M.; GARCÍA-ROMERO, E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*. 31, 154, 2006.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *Journal of Colloid and Interface Science*. 391, 16, 2013.

TEXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova* 24, 808, 2001.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite. *Desalination*, 266, 33, 2011.

WANG, Y.; ZENG, L.; REN, X.; SONG, H.; WANE, A. Removal of Methyl Violet from aqueous solutions using poly(acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgitite composite. *Journal of Environmental Sciences*. 22, 7, 2010.

WEBER, W.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering. Division ASCE*. 89, 31, 1963.

XAVIER, K. C. M.; SILVA-FILHO, E. C.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; LUZ, A. B. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. *Holos*, 5, 60, 2012.

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, 2010.

YAN, W.; LIU, D.; TAN, D.; YUAN, P.; CHEN, M. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 97, 1052, 2012.

YI-XIN, L.; WEI-WEI, D.; TING, W.; YONG, T.; Superficial performance and pore structure of palygorskite treated by hydrochloric acid. *Journal of Central South University*. 13, 451, 2006.

YU, X.; WEI, C.; KE, L.; HU, Y.; XIE, X.; WU, H. Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 180, 499, 2010.

ZHANG, L.; JIN, Q.; SHAN, L.; LIU, Y.; WANG, X.; HUANG, J.; $H_3PW_{12}O_{40}$ immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions. *Applied Clay Science*. 47, 229, 2010.

ZHANG, J.; WANG, Q.; CHEN, H.; WANG, A., XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite. *Clay Minerals*. 45, 145, 2010.