

Estudo das propriedades adsorventes de argilas pilarizadas com Ti/Al na remoção de Vermelho Congo.

Marcos Vinícius A. Colares¹, Gabriela Tuono Martins Xavier², Wagner Alves Carvalho², Maria del Rosario Sun-Kou³, Yvan Jesús Olortiga Asencios^{1,2}

¹ Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Rua Dona Maria Máximo 168, Ponta da Praia, Santos SP. Brasil.

² Universidade Federal do ABC (UFABC). Av. dos Estados, 5001, Santo André, São Paulo, Brasil.

³ Pontifícia Universidade Católica do Peru (PUCP), Av. Universitária 1801, Lima, Peru

Resumo/Abstract

RESUMO- O presente trabalho teve como objetivo sintetizar argilas pilarizadas com Ti e Al e verificar sua eficiência na remoção do corante diazo-aniónico Vermelho Congo (VC) por adsorção. O equilíbrio cinético, a dosagem do adsorvente e as isotermas de adsorção foram estudadas nos experimentos de remoção deste corante. Os adsorventes foram caracterizados por DRX, MEV/EDS, BET e FTIR. Os resultados dos testes de adsorção indicaram que o tempo de equilíbrio foi de 90 minutos e as quantidades de corante removidas por grama de adsorvente (Q_e , **valores médios**) foram **23,02; 34,92 e 25,45** mg.g⁻¹ para as argilas bentonita, Ti-PILC e Al-PILC, respectivamente. **No estudo da cinética do processo de adsorção, a adsorção em bentonita, Al-PILC e Ti-PILC se ajustaram muito bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.** A melhor dosagem de adsorvente para a remoção do Vermelho Congo para bentonita, Ti-PILC e Al-PILC foi de 0,5 g.L⁻¹. O mecanismo de adsorção sobre todas as argilas se assemelha ao modelo descrito pela isoterma de Langmuir. As análises da estrutura cristalina por DRX e de composição por EDS mostraram a composição esperada das argilas (aluminosilicatos), formadas principalmente montmorilonita. Assim como as análises por DRX e BET mostraram os efeitos causados pela adição dos pilares de Ti e Al nas argilas. O pilar de Ti levou a um aumento significativo da área superficial da argila, assim como o aumento dos volumes de microporos. As argilas demonstraram alto potencial para remoção do corante Vermelho Congo, sendo a argila pilarizada com titânio (Ti-PILC) a mais promissora. O melhor adsorvente foi regenerado e utilizado até três vezes, registrando boa estabilidade e utilidade na remoção do corante Vermelho Congo.

Palavras-chave: adsorção; argilas; argila pilarizada, corante Vermelho Congo; montmorilonita; água

Abstract- The present work aimed to synthesize clays pillared with Ti and Al and verify their efficiency in the removal of the anionic diazo dye Congo Red (CR) by adsorption. The kinetic equilibrium, adsorbent dosage, and adsorption isotherms were studied in the dye removal experiments. The adsorbents were characterized by SEM/EDS, XRD, BET, and FTIR. The results of the adsorption tests indicated that the equilibrium time was 90 minutes and the **average** amounts of dye removed (mg) per gram of adsorbent (Q_e) were **23,02; 34,92 and 25,45** mg.g⁻¹ for the bentonite, Ti-PILC, and Al-PILC clays, respectively. In the study of the kinetics of the adsorption process, the adsorption on bentonite, Al-PILC, and Ti-PILC was well fitted to the pseudo-second order model. The best adsorbent dosage for Congo Red removal for bentonite, Ti-PILC **and** Al-PILC was 0.5 g.L⁻¹. The adsorption on all clays was best described by the Langmuir isotherm. The crystal structure analyses by XRD and composition by EDS showed the expected composition of the clays (aluminosilicates), formed mainly by montmorillonite. Likewise, the XRD and BET analyses showed the effects caused by the addition of the pillars in the clays. The Ti pillar led to a significant increase in the surface area of the clay, as well as an increase in the volumes of micropores. The clays demonstrated high potential for Congo Red dye removal, with titanium-pillarized clay (Ti-PILC) being the most promising. The best adsorbent was regenerated and used up to three times, showing good stability and usefulness in Congo Red dye removal.

Keywords: adsorption; clays; pillared clay, Congo red dye; montmorillonite; water

Introdução

As indústrias têxteis, alimentícias e de curtumes utilizam corantes sintéticos em seus processos produtivos e geram grandes quantidades de efluentes contendo diversos corantes reativos orgânicos e tóxicos, que causam impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana. Um desses corantes sintéticos é o Vermelho Congo (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂), um corante diazo-aniónico à base de benzidina, derivado do

ácido azo naftalênico. Sua estrutura molecular é mostrada na Figura 1, também denominado [ácido 1-naftalenossulfônico, sal 3,3' - (4,4'-bifenilenobis(azo))bis(4-amino-)dissódico].

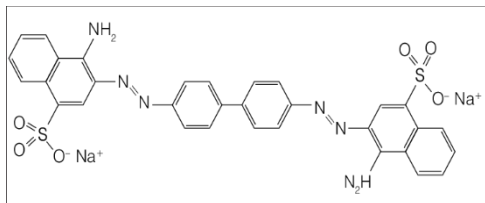


Figura 1: Estrutura molecular do corante vermelho Congo.

O corante Vermelho Congo (VC) causa reações alérgicas e gera benzidina como produto metabólico, um composto cancerígeno aos humanos (1). O gerenciamento inadequado de efluentes industriais que contêm Vermelho Congo pode causar grandes problemas ambientais devido à sua alta estabilidade, estrutura complexa e efeitos cancerígenos. Portanto, é de grande importância removê-lo das águas residuais. É um desafio realizar essa tarefa porque as técnicas usadas até o momento não conseguem degradá-lo ou removê-lo facilmente das águas residuais (2). O tratamento de água de corantes têxteis inclui filtração, precipitação e coagulação, entre outros processos, que em muitos casos não são muito eficazes na remoção completa dos corantes têxteis (2). O processo de adsorção é bem conhecido por ser promissor para o tratamento de águas residuais. A montmorilonita é um material argiloso com capacidade de trocar cátions porque possui íons e minerais entre suas lamelas. Em trabalhos anteriores, foi demonstrado que argilas (montmorilonita) são muito eficazes para a remoção de corantes sintéticos, como a rodamina B (3). A presente pesquisa teve como objetivo estudar argilas como adsorventes para remoção de corante VC utilizando argilas pilarizadas, incluindo sua regeneração e reutilização.

Experimental

Preparação de adsorventes

Uma bentonita natural comercialmente disponível (da empresa Agregados Calcários S.A, Perú) foi utilizada para este estudo. A bentonita é uma argila natural que contém entre 80 e 90% de montmorilonita, sendo o restante impurezas (feldspato, quartzo, mica e matéria orgânica, entre outras). Essa argila foi purificada (amostra LG) e posteriormente utilizada para produzir argilas pilarizadas. Para obter a argila purificada, foi realizado o seguinte procedimento: a bentonita comercialmente disponível foi moída e peneirada (tamanho de malha < 500 µm) para remover partículas maiores. Em seguida, foi aplicado um processo de sedimentação controlada para separar a fração de montmorilonita ($\leq 2 \mu\text{m}$) das impurezas mencionadas. A sedimentação foi realizada seguindo as etapas detalhadas na referência (4).

Preparação de argila pilarizada de alumínio e titânio.

A argila purificada obtida anteriormente (amostra LG) foi homoionizada em solução de NaCl (2M) e agitada por 24

horas. A fração sólida foi separada por centrifugação, lavada (até a eliminação dos íons Cl^-) e seca em estufa (60°C).

A pilarização da argila com Ti e Al foi realizada seguindo os detalhes relatados anteriormente em (5). Para a preparação da solução de pilarização de Al, soluções de NaOH (0,2 M) e AlCl_3 (0,1 M) foram misturadas, mantendo uma razão molar de $2\text{OH}^-/\text{Al}$ e razão Al/argila de 4 mmol.g^{-1} . Da mesma forma, para a preparação da solução de pilarização de Ti, butóxido de titânio e HCl (6 M) foram usados para obter uma concentração de 10 mmol Ti/g de argila. As amostras foram denominadas Al-PILC, Ti-PILC, de acordo com o pilar utilizado em cada caso, e LG para a argila purificada sem pilar (montmorilonita).

Caracterização

As argilas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: 1) As fases cristalinas das argilas foram caracterizadas por Análise de Difração de Raios X (DRX), em um equipamento Rigaku MiniFlex300 (30 kV - 10 mA) com varreduras de 5° - 80° (velocidade $2^\circ.\text{min}^{-1}$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, radiação $\text{CuK } \alpha$ com filtro de níquel). 2) Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ambos feitos em um equipamento EDX Link Analytical, Sistema Isis Série 200 (com detector SiLiPentafet com resolução de 133 eV a 5,9 keV) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 440. 3) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) realizado em um equipamento Spectrum-Two da PerkinElmer. 4) As medidas de Área superficial (S_{BET}) foram realizadas em um Analisador Quantachrome Autosorb 1 MP.

Teste de adsorção

A adsorção do Vermelho Congo (VC) em solução aquosa foi realizada individualmente em sistema de batelada utilizando frascos de vidro Erlenmeyer e agitador magnético, mantendo-se a temperatura a 25°C e agitação constante (500 rpm). Os experimentos foram realizados com o objetivo de estudar: a) a cinética de adsorção (tempo de equilíbrio, min.), b) a variação da dosagem de adsorvente (gramas de argila/volume de solução de corante VC; $\text{g}_{\text{argila}} \cdot \text{L}_{\text{solução de corante}}^{-1}$), e c) as isotermas de adsorção. Para a) e b) a concentração inicial de VC foi de 40 ppm, no pH natural da solução de VC. As isotermas de adsorção foram realizadas com soluções de corante em diferentes concentrações (100, 200, 300, 400 e 500 ppm) em pH natural da solução. Após o processo de adsorção, a argila e a solução de corante foram separadas por centrifugação (5000 rpm) por 15 minutos. A eficiência de adsorção foi calculada pela variação da concentração inicial e final de cada corante (% de Remoção) e do fator Q_e (mg de corante removido por g de adsorvente; $\text{mg}_{\text{corante}} \cdot \text{g}_{\text{argila}}^{-1}$). A concentração de VC foi monitorada por espectrofotometria UV, utilizando um comprimento de onda de 498 nm. **Uma**

curva de calibração de Lambert-Beer foi realizada previamente ($R^2 = 0,999$), com a seguinte equação da reta: $y = 36,858x - 0,1099$. Todos os testes de adsorção foram realizados em duplicata.

Resultados e Discussão

Caracterização.

Resultados de EDS: A tabela 1 apresenta a investigação elemental por EDS, onde mostrou a composição esperada das argilas montmorilonitas, que são aluminossilicatos, ricos em Al, Si, O, Na, Mg, Ca, Fe e Ti em menor quantidade. A incorporação de Al e Ti nas argilas pilarizadas foi detectada pelo aumento da porcentagem elemental destes na composição das argilas Al-PILC e Ti-PILC, respectivamente. **Resultados de DRX:** A Figura 2 mostra os padrões de DRX das argilas LG-PILC, Ti-PILC e Al-PILC. É possível identificar no padrão de DRX da argila LG (bentonita) a presença de picos característicos para a presença de Montmorilonita (JCPDS: 29-1499, picos característicos em $2\theta = 19,48^\circ; 21,65^\circ; 26,3^\circ; 35,14^\circ; 54,11^\circ$ e $61,48^\circ$) e Cristobalita (JCPDS: 76-936, picos característicos em $2\theta = 22,02^\circ; 28,44^\circ; 31,46^\circ$ e $35,96^\circ$). Nos padrões de DRX das argilas Al-PILC e Ti-PILC não há presença de Cristobalita, provavelmente devido ao processo de calcinação a 300°C por 2 horas durante a preparação dos pilares, que foi suficiente para desestabilizar e eliminar os cristais de Cristobalita (6). De acordo com os padrões de DRX das argilas Al-PILC e Ti-PILC, os picos característicos da Montmorilonita foram preservados, mas a amostra de Ti-PILC mostra estes mesmo picos mais largos e de menor intensidade, mostrando uma característica mais amorfa quando comparada às outras argilas.

Elementos	LG-PILC ms%	Ti-PILC ms%	Al-PILC ms%
O	30,73	29,422	30,71
Na*	0,14	0,096	0,230
Mg	1,41	0,708	1,518
Al	15,34	6,848	20,77
Si	44,64	16,744	36,55
Ca*	0,13	0,112	0,146
Ti*	0,36	42,478	1,06
Fe*	7,25	3,594	9,014
Total	100	100	100

Tabela 1: Composição elemental das amostras LG-PILC, Ti-PILC e Al-PILC apresentadas em proporção de massa.

Figura 2. Difratoograma (XRD) das argilas

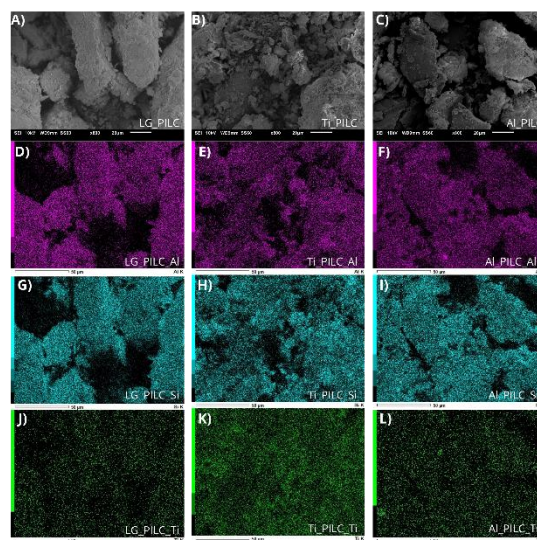
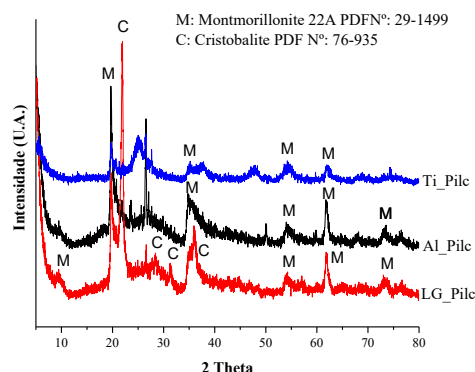


Figura 3: Imagens MEV da morfologia das amostras A) LG-PILC, B) Ti-PILC e C) Al-PILC. Mapeamento de alumínio das amostras D) LG-PILC, E) Ti-PILC e F) Al-PILC. Mapeamento de silício das amostras G) LG-PILC, H) Ti-PILC e I) Al-PILC. Mapeamento de titânio das amostras J) LG-PILC, K) Ti-PILC e L) Al-PILC.

Análise MEV. As Figuras 3A, 3B e 3C mostram imagens MEV da morfologia das amostras LG-PILC, Ti-PILC e Al-PILC, respectivamente, em 800 ampliações. As



Figuras 3D-3L apresentam o mapeamento elemental obtido a partir das mesmas imagens MEV para os elementos mais representativos, Al, Si e Ti para as mesmas argilas. Nas Figuras 3A, 3B e 3C podem-se observar a morfologia das argilas que contém

aglomerados de partículas com formas irregulares, e em particular a amostra Ti-PILC apresenta menor tamanho de partícula quando comparado com as amostras Al-PILC e LG-PILC. Nas imagens do mapeamento elementar notou-se que os elementos Al, e Si se encontram na mesma região, indo de acordo com a natureza da argila por ser alúmino silicato. Tais resultados corroboram com os dados obtidos por DRX. Além disso, pode-se observar que, o Ti (Figuras 3J, 3K e 3L), se encontra uniformemente distribuído e, como esperado, é mais povoado em toda a região da amostra Ti-PILC quando comparado com as outras amostras, devido a incorporação dos pilares de Ti.

Análise BET. De acordo com essas análises, houve um aumento de superfície da argila LG ($176,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para Ti-PILC ($240,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Curiosamente, o efeito contrário foi observado em Al-PILC, pois houve uma redução na área de superfície de Al-PILC ($169,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) em comparação com LG-PILC ($176,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Os maiores valores de área de superfície da argila Ti-PILC podem estar relacionados ao raio atômico do Ti, porque é maior que o Al, então pode formar pilares maiores. Além disso, dentre todas as amostras, Ti -PILC tem o maior volume de microporos (segundo outros estudos este maior volume de microporos pode estar relacionado à formação dos pilares de Ti, (7)).

Testes de adsorção. A Figura 4a mostra os resultados dos testes cinéticos (Tabela 2). Como pode ser visto, a adsorção atingiu o equilíbrio em 90 minutos, e a quantidade média de corante Vermelho Congo adsorvida pelas argilas LG, Ti-PILC e Al-PILC (expressa como Q_e = miligrama de corante por grama de argila, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) foram **23,02, 34,92 e 25,45 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. Os valores médios de Q_e em função do tempo são apresentados na tabela 2. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais o adequado para a argila Al-PILC, LG e Ti-PILC, com valores de R^2 de 0,9747, 0,9929 e 0,997, respectivamente.** A influência da dosagem do adsorvente para a remoção do corante (gramas de adsorvente/litro de solução de corante) também foi estudada; os resultados são mostrados na Figura 4b; $0,5 \text{ g}_{\text{argila}} \cdot \text{L}^{-1}$ foi a melhor dosagem **para todas as amostras.** Para investigar os mecanismos de adsorção, testes de isotermas de adsorção foram realizados, e os perfis de isotermas obtidos para cada amostra se adequaram melhor ao modelo de Langmuir com os seguintes valores de R^2 : 0,845; 0,9874 e 0,7003 para as argilas LG, Ti-PILC e Al-PILC, respectivamente. Esses valores de R^2 são semelhantes a outros relatados na literatura para materiais argilosos. O fato de os valores de R não serem tão próximos de 1 pode estar relacionado à heterogeneidade do material e ao fato de mais de um mecanismo estar envolvido no processo de adsorção, e levando em consideração que a argila também pode funcionar como um trocador iônico, mais de um tipo de sítio ativo de adsorção é possível. Além disso, como visto nos resultados de XRD, as argilas têm uma composição complexa de óxidos e fases cristalinas, o que torna difícil explicar com precisão o mecanismo de adsorção presente

usando os modelos tradicionais de Langmuir e Freundlich. No entanto, o modelo de Langmuir foi o mais próximo, com os valores de R sendo mais próximos de 1 na amostra de Ti-PILC; curiosamente, esta mesma argila foi o adsorvente que obteve o melhor desempenho neste estudo. O modelo de Langmuir assume adsorção homogênea formando uma monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente sem interação entre moléculas de corante e há apenas a interação de um sítio ativo por molécula de corante. A argila pilarizada com Ti (Ti-PILC) mostrou-se superior a outras argilas para a remoção do corante Vermelho Congo. Isso pode ser devido à sua área de superfície superior ($240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) quando comparada às outras argilas.

Além disso, é possível que a adição de Ti tenha modificado a carga superficial da superfície da argila (a argila montmorilonita tem carga superficial negativa (2)) e que os pilares de titânio tenham formado espaçamentos maiores na região intercamada das argilas (pilares maiores), uma vez que o raio atômico do Ti é maior que o do Al. Considerando que a montmorilonita geralmente tem carga superficial negativa, conforme relatado anteriormente em (2), e também considerando que as moléculas de Vermelho Congo são corantes aniônicos, é possível afirmar que, durante a adsorção sobre argilas, a interação eletrostática entre as forças de Van der Waals está envolvida na adsorção das moléculas do corante Vermelho Congo na superfície das argilas. Adesina et al(7) estudaram a relação $\text{TiO}_2/\text{argila}$, e, eles observaram que a adição de TiO_2 elevou o pH_{PZC} para cerca de pH 6-7, ao contrário da montmorilonita pura que apresenta uma carga superficial líquida negativa (em toda a faixa de pH). Isso pode indicar que a argila Ti-PILC pode ter uma carga superficial menos eletronegativa do que as outras argilas, favorecendo assim a adsorção do corante. A modificação da superfície da argila pela adição de Ti influencia a adsorção e pode favorecer as forças de atração entre o Vermelho Congo (corante aniônico) e a superfície da argila. **Além disso, é bem conhecido que as propriedades texturais da argila, como a área superficial, são a principal influência no processo de adsorção dos corantes. Todas essas observações explicariam os altos valores de remoção de corante para Ti-PILC.**

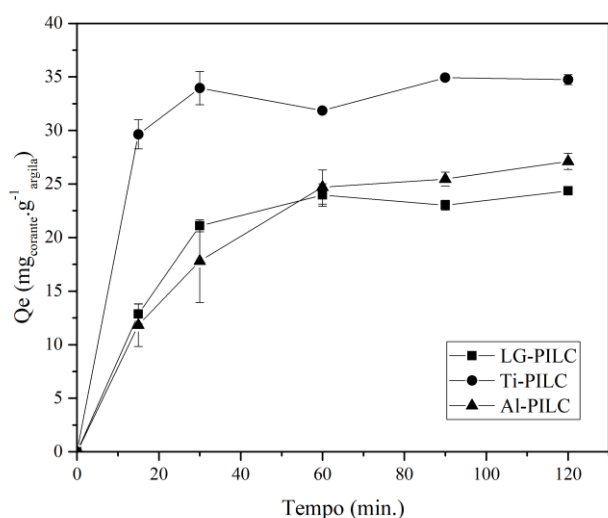


Figura 4a: Remoção de corante Vermelho Congo expressa em Q_e (mg de corante por grama de argila) ao longo do tempo (min.).

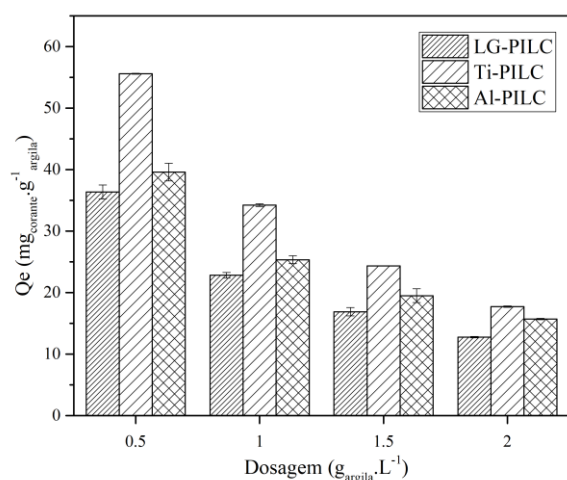


Figura 4b: Efeito da dosagem do adsorvente (g argila/L).

Tempo (min.)	Média dos valores de adsorção de corante pelas amostras de argilas		
	LG-PILC (Qe)	Ti-PILC (Qe)	Al-PILC (Qe)
15	12,86	29,63	11,83
30	21,1	33,95	17,80
60	23,98	31,84	24,71
90	23,01	34,92	25,45
120	24,36	34,74	27,11

Tabela 2: Valores médios de Q_e (mg de corante por grama de argila) em função do tempo.

Reutilização: As argilas foram utilizadas até quatro vezes. A melhor argila (Ti-PILC) apresentou redução na porcentagem de remoção de corante de 49,84%; 61,34% e 63,52% no segundo, terceiro e quarto usos, respectivamente, em comparação ao primeiro uso.

Conclusões

Todas as argilas estudadas neste trabalho removeram o Vermelho Congo em um tempo de equilíbrio de 90 minutos e o mecanismo de adsorção se aproxima ao modelo descrito pela isoterma de Langmuir. A melhor dosagem **para todas as amostras** foi de 0,5 g argila .L⁻¹. A argila Ti-PILC foi o adsorvente que apresentou o melhor desempenho na remoção do Vermelho Congo, devido à sua área superficial superior (240 m².g⁻¹), e provavelmente devido à formação de maiores espaçamentos interlamelares (pilares maiores), uma vez que o raio atômico do Ti é maior que o do Al e possíveis modificações na carga superficial da argila, favorecendo assim a adsorção do corante. As argilas Al-PILC e LG apresentaram desempenhos inferiores e comportamento cinético muito semelhante entre si, indicando que a pilarização com pilares de Al não afetou **significativamente** a adsorção do corante Vermelho Congo. Essas argilas podem ser reutilizadas, no presente estudo foram usadas até quatro vezes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Experimental Multiusuário da UFABC (CEM/UFABC) pelo acesso às instalações para as medições SEM/EDS. À CAPES (código de financiamento 001) pela bolsa de Mestrado concedida ao M.V.A.C.

Referências

1. Zhou Y.; Ge L.; Fan N.; Xia M. Ads. Sci. Tec. **2018**, 36(5-6), 1310-1330.
2. Lima, H.D., Asencios, Y.J.O. SN Appl. Sci. 2021, 3: 750.
3. Asencios Y.J.O.; Quijo M.V.; Marcos F.C.F., Assaf E.M., Solar Energy, **2019**: 194: 37-46
4. Lazo J.C., Navarro A. E.; Sun-Kou M.R., Llanos B. P. Rev. Soc. Quím. Perú, **2008**, 74, 3-19.
5. Guerra DL; Lemos VP; Angélica RS; Airoidi C., Ecl. Quim. **2007**, 32, 4, 19-26.
6. Miceli R. S. D.; Schnellhath J. Nova metodologia para distinção entre opalas-c e cristobalita, III Jornada do Programa de Capacitação Interna - CETEM.



7. Adesina M.O., Block I., Günter C., Unuabonah E., Andreas T. ACS Omega, **2023**, 8:21594–21604.