

ESTUDO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DA PALYGORSKITA

STUDY OF THE ORGANOPHILIZATION PROCESS OF PALYGORSKITE

Tainara Cristina de Assis

Aluna de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 9º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2019 a julho de 2020,
tainara.deassis@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Patrícia Viana Rodrigues

Co-orientadora, Química, Mestranda.
p.vianaa@yahoo.com.br

RESUMO

Palygorskita é um argilomineral com fórmula $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, com elevada área superficial e capacidade de troca catiônica, o que lhe torna um bom adsorvente. As substituições isomórficas de Si^{4+} por íons trivalentes e Al^{3+} por cátions bivalentes confere a essa uma carga superficial negativa. Para a palygorskita ser aplicada na adsorção de glifosato é necessário submetê-la ao processo de organofilização, que promove a modificação da sua carga superficial, de negativa para positiva. Esse trabalho tem como objetivo determinar o melhor tempo de contato entre a palygorskita e o sal quaternário de amônio, surfactante CTAB, no processo de organofilização. As amostras de 100g de palygorskita com 100g de CTAB em 1L de H_2O foram organofilizadas em diferentes tempos (4-48h) e posteriormente caracterizadas por potencial Zeta, espectroscopia no infravermelho, análise térmica, capacidade de troca catiônica e fisissorção de N_2 . As quais determinaram que o nível de inserção de moléculas de surfactante se satura com 8h de contato e que a morfologia das amostras atingiu seu estado mais estável após 16h de contato, sendo essa a melhor condição determinada para o processo.

Palavras-chaves: Palygorskita, organofilização, morfologia, saturação.

ABSTRACT

Palygorskite is a clay mineral with formula $(Mg, Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, with high surface area and cation exchange capacity, which makes it a good adsorbent. The isomorphic substitutions of Si^{4+} by trivalent ions and Al^{3+} by divalent cation give it a negative surface charge. For palygorskite to be applied in glyphosate adsorption, it is necessary to submit it to the organophilization process, which promotes the modification of its surface charge, from negative to positive, through the adsorption of the quaternary ammonium salt, CTAB, on the surface. This work aimed to determine the best contact time for the organophilization process. Samples of 100g of palygorskite with 100g of CTAB in 1L H_2O were organophilized at different times (4– 48h) and later characterized by zeta potential, infrared spectroscopy, thermal analysis, cation exchange capacity and N_2 physisorption. Which determined that the level of insertion of surfactant molecules is saturated with 8h of contact and that the morphology of the samples reached their most stable state after 16h of contact. Which was determined to be the best condition for the process.

Keywords: Palygorskite, organophilization, morphology, saturation.

1. INTRODUÇÃO

Palygorskita é um argilomineral com fórmula $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, com estrutura do tipo 2:1, onde uma camada octaédrica de Al_2O_3 é coordenada por duas camadas tetraédricas de SiO_2 . É possível ocorrer substituições isomórficas, sendo as mais comuns de Si^{+4} por cátions trivalentes (Al^{+3} e Fe^{+3}) e de Al^{+3} por cátions bivalentes (Mg^{+2} e Fe^{+2}), o que lhe confere uma carga superficial negativa. Apresenta hábito fibroso, elevada área superficial (125 a $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e capacidade de troca catiônica (30 a $50 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$), características essas que contribuem para a sua aplicação como agente de sorção (SILVA, *et al.*, 2016).

Por causa da sua elevada área superficial e capacidade de troca catiônica a palygorskita pode ser aplicada como adsorvente em meio aquoso. Estudos recentes mostraram a possível aplicação do argilomineral na remoção de metais potencialmente tóxicos, amônio de águas residuais de suinocultura e herbicidas (ASSIS *et al.*, 2019).

O glifosato é o herbicida mais utilizado no Brasil, foi reclassificado pela OMS como potencialmente cancerígeno. Rodrigues, 2018 estudou a aplicação de palygorskita na remoção de glifosato em efluente sintético. Para tal aplicação é necessário modificar a carga superficial da palygorskita de negativa para positiva uma vez que esse herbicida apresenta caráter predominantemente aniônico em meio aquoso. Isso pode ser feito por meio da organofilização que consiste na substituição dos cátions trocáveis da palygorskita por surfactante catiônico ou adsorção destes na superfície (PAIVA, 2008).

2. OBJETIVO

Essa pesquisa teve como objetivo estudar a interação do surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) com o argilomineral palygorskita durante o processo de organofilização e determinar o melhor tempo de contato entre os dois componentes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de palygorskita, proveniente da região de Guadalupe (PI), previamente beneficiada e caracterizada, foi utilizada nesta pesquisa. No processo de organofilização foi adotado as condições experimentais determinadas por Assis *et al.*, (2019), no qual 100 g de palygorskita (CPALY) e 100 g de CTAB foram dispersos em 1 L de água deionizada, posteriormente, ajustou-se o pH de 5 para 8 com solução de hidróxido de amônio (NH_4OH $0,14 \text{ mol L}^{-1}$) e o sistema foi submetido a agitação mecânica a 740 r.p.m. por 4 (CPALORG4H), 8 (CPALORG8H), 16 (CPALORG16H), 24 (CPALORG24H) e 48 h (CPALORG48H).

As amostras organofilizadas foram lavadas em filtro prensa utilizando 10 L de água deionizada, visando a remoção do excesso de CTAB, secas em estufa durante 24 h a 60°C , desagregadas em grau e pistilo até granulometria abaixo de $106 \mu\text{m}$. Essas amostras foram analisadas pelas técnicas de potencial zeta (PZ), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análise térmica (DTA-TG/ DSC), propriedades texturais (BET) e capacidade de troca catiônica (CTC).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta pesquisa foi utilizada uma amostra de palygorskita (CPALY) com granulometria abaixo de $20 \mu\text{m}$ da qual a análise mineralógica por fluorescência de raios X indicou uma composição majoritária (% m/m) de SiO_2 (55,9), MgO (3,6), Al_2O_3 (17,0) e Fe_2O_3 (7). Área superficial de $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, capacidade de troca catiônica de $28,5 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ e carga superficial, segundo PZ, variando de $-16,2$ a $-35,7 \text{ mV}$ em faixa de pH de 2 a 12.

Os espectros de IV das amostras *in natura* (CPALY) e organofilizadas (CPALORG4H – CPALORG48H) estão apresentados na Figura 1(A). Ao analisar o espectro da amostra *in natura* e das amostras organofilizadas, observa-se a permanências das bandas características da palygorskita na região de 3.619, 3.540, 1.654, 1488, 1.033, 912, 796, 468 e 420 cm^{-1} . Nas amostras organofilizadas, observa-se o aparecimento de bandas nas regiões de 2.919 e

2.850 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 presentes no CTAB, assim como, a banda na região de 1.473 cm^{-1} proveniente da deformação angular do mesmo grupo (SILVERSTEIN et. al., 1979). Logo, pode-se afirmar que a organofilização ocorreu de maneira eficiente em todos os tempos de contato, visto que as bandas do CTAB estão presentes em todos os espectros.

As curvas de potencial Zeta da amostra *in natura* (CPALY) e das amostras CPALORG4H a CPALORG48H podem ser observadas na Figura (1B). Ao analisar as curvas de potencial Zeta por pH, nota-se que a amostra CPALY possui carga superficial negativa em toda faixa de pH analisada (2 - 12), enquanto as amostras organofilizadas apresentam carga superficial positiva. É observado que conforme aumenta o tempo de contato, o potencial Zeta aumenta gradualmente até uma estabilização da carga após o tempo de contato de 16 h, o que indica uma estabilização da morfologia das amostras após esse período de contato.

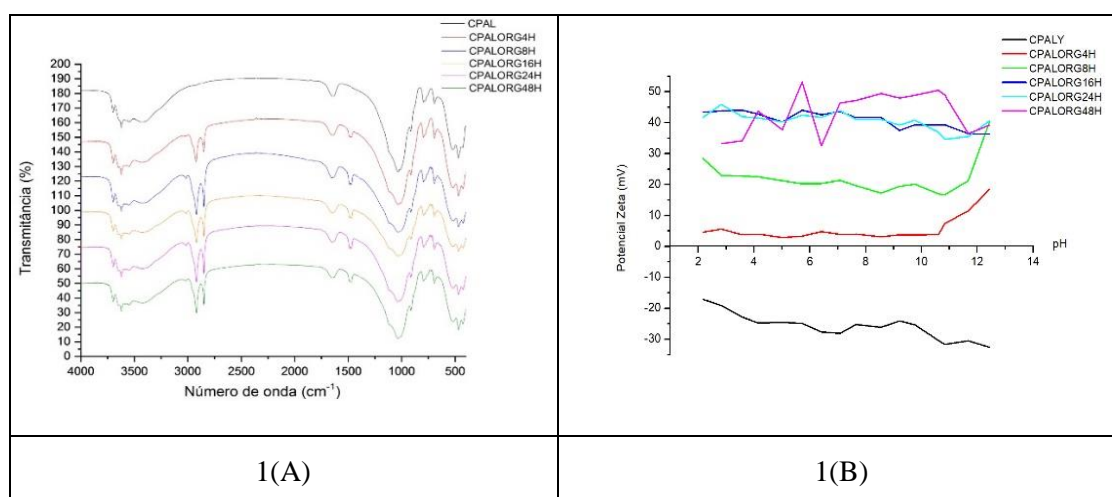


Figura 1: Em (A) espectros no IV e em (B) curvas de potencial Zeta da amostra *in natura* (CPALY) e organofilizadas (CPALORG4H – CPALORG48H).

Os resultados das análises das propriedades texturais e da capacidade de troca catiônica são apresentados na Tabela 1. Nota-se que, tanto para a área superficial quanto para a capacidade de troca catiônica, ocorreu uma diminuição nos valores ao comparar a amostra *in natura* com as organofilizadas. Essa diminuição da área superficial é explicada pela adsorção das moléculas do surfactante nos poros do argilomineral, o que os torna menos acessível para a fisiossorção de N_2 durante a análise de BET. Para a CTC a diminuição dos valores é explicada, também, pela adsorção de CTAB na superfície do argilomineral, assim, a presença de moléculas catiônicas o torna propício para sorção de ânions.

Nota-se, que a partir de 8h de organofilização os resultados ficam semelhantes, assim pode-se inferir que a partir desse tempo de contato não houve mais a entrada de CTAB na amostra. Ou seja, os sistemas se apresentam no estado saturado e dessa forma novas moléculas de CTAB não são inseridas.

Tabela 1: Resultados nas análises de BET e CTC das amostras *in natura* (CPALY) e organofilizadas (CAPALORG4H – CPALORG48H).

Amostra	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	CTC ($\text{meq } 100 \text{g}^{-1}$)
CPALY	105	28,5
CAPLORG4H	27	8,0
CPALORG8H	13	3,0
CPALORG16H	11	2,5
CPALORG24H	11	1,5
CPALORG48H	15	3,5

Os resultados de termo gravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentados na Tabela 2. A análise TG/DTG e DSC mostrou que a amostra CPALY apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro de 25 – 200°C (91,23%) característico de liberação das moléculas de água adsorvida na superfície e presentes nos canais do argilomineral. O segundo pico ocorreu entre 200 – 1.000°C (86,11%) devido a perda da água estrutural da palygorskita. Para as amostras organofilizadas, observou-se a presença de um pico exotérmico na faixa de 150 – 400°C que corresponde a combustão da matéria orgânica presente na amostra. Através desses resultados, considerando a composição de todas as amostras iguais após a calcinação e normalizando os resultados com base nos resultados obtidos para a amostra CPALY foi determinado, através dos cálculos da Tabela 2, que a inserção de CTAB no material satura após 8 h de contato.

Tabela 2: Resultados obtidos para amostra CPALY e para as amostras organofilizadas (CAPALORG4H – CPALORG48H) na análise térmica com base na massa calcinada da amostra CPALY

Amostra	Massa seca* (Ms %)	Massa calcinada (Mc %)	Ms-Mc (%)	Massa orgânica (%)
CPALY	93,23	86,11	7,12	0,00
CAPLORG4H	104,34	86,11	18,23	13,11
CPALORG8H	118,23	86,11	32,12	27,00
CPALORG16H	118,17	86,11	32,06	26,94
CPALORG24H	117,72	86,11	31,61	26,49
CPALORG48H	116,68	86,11	30,57	25,45

*Valor de massa seca já normalizado com a massa seca da amostra CPALY.

Por meio da caracterização determinou-se que o melhor tempo de contato entre o argilomineral e o CTAB é o de 16h uma vez que com esse tempo é atingido uma morfologia mais estável da amostra, gerando uma carga superficial mais positiva. Característica essa, importante para a aplicação da palygorskita organofilizada na adsorção de glifosato, que é predominantemente aniônico em meio aquoso.

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir pelos resultados apresentados, que as condições experimentais adotadas no estudo são eficientes na organofilização da palygorskita. Pois é possível observar as bandas características do surfactante nos espectros IV das amostras, segundo os resultados da análise de potencial zeta, houve a mudança de carga superficial de negativa para positiva, em toda escala de pH, para todos os tempos de organofilização. As técnicas de análise térmica, propriedades texturais e capacidade de troca catiônica, inferiram que o sistema atingi a saturação a partir de 8h de contato, não ocorrendo mais adsorção de moléculas do surfactante CTAB, após esse período. Já a técnica de potencial Zeta determinou que a morfologia da amostra adquiri uma maior estabilidade, a partir de 16 h de contato.

Como as condições do processo de organofilização promovem a inversão da carga superficial da palygorskita, essa pode ser posteriormente aplicada em estudos de adsorção do herbicida glifosato. Sendo o tempo de 16h o melhor para o processo, pois após esse período tem uma estabilização da morfologia da amostra, conferindo a essa uma carga superficial mais positiva, o que é muito importante para o processo de adsorção.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa e auxílio financeiro ao projeto, a Coorientadora Profa. Fernanda Arruda (IQ-UFRJ), ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, aos técnicos do CETEM e todos os companheiros do Grupo de Pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, T.C., CERQUEDA, M., JESUS, T.C., MARÇANO, G.B., ARGUELLES, K.M.S., RODRIGUES, P.V., FURLLANETO, R.P.P, ANJOS, N.O.A., NASCIMENTO, L.C.S., BRANDÃO, V.S., NOVO, B.L., SILVA, F.A.N.G., PONTES, F.V., TOREM, M., SPINELLI, L., YOKOYAMA, L., BARBATO, C.N., CAMPOS, V.M.J.S., TEIXEIRA, V.G., BERTOLINO, L.C., **Comparative analysis of Palygorskite samples from diferente occurrences in Guadalupe (Piauí Brazil)**. Journal of Aerospace Technology and Management, v. 11, Special edition, p. 62-65, 2019.

ASSIS, T.C., BERTOLINO, L.C., RODRIGUES, P.V., **Estudo do aumento da escala de organofilização da palygorskita para posterior adsorção de agrotóxicos**. XXVII Jornada de iniciação Científica e III Jornada de iniciação em desenvolvimento tecnológico e inovação, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2019.

PAIVA LB, MORALES AR, DÍAZ FRV. **Organoclays: Properties, Preparation And Applications**. Applied Clay Science 2008 42 (1-2); 8–24.

RODRIGUES, P. V. **Aplicação De Palygorskita Na Adsorção De Glifosato Em Efluente Aquoso**. Tese De Conclusão De Curso. Instituto De Química Da Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro; 2018.

RODRIGUES, P.V., BERTOLINO, L.C., ASSIS, T.C., SILVA, F.A. N. G., PONTES, F.V.M., BARBATO, C.N., BRANDÃO, V. S. **Otimização do processo de organofilização da palygorskita (Pi/Brasil) visando remoção de agrotóxico em efluente aquoso**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, 2019.

SILVA, M.P, SANTOS, M.S.F., SANTOS, M.R.M.C., SANTOS JÚNIOR, L.S., FONSECA, M.G., SILVA FILHO, E.Ca.. **Natural Palygorskite as an Industrial Dye Remover in Single and Binary Systems**. Materials Research, v. 19, n. 6, p. 1232-1240, 2016.

SILVERTEIN RM, BASSLER GC, MORRIL TC. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ed. Rio De Janeiro: Guanabara Dois S.A; 1979.