

Modificação de argilominerais visando aplicações industriais e ambientais

Modification of clay minerals for industrial and environmental applications

Vitor Schwenck Brandão
Bolsista PCI, Geólogo, M.Sc.

Luiz Carlos Bertolino
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Nos últimos anos, os argilominerais estão ganhando destaque no cenário nacional e internacional, com isso a palygorskita que é um argilomineral com cristais alongados e aspecto fibroso, com fórmula química igual a $Mg_5Si_8O_2(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ foi estudada para aplicações em novas áreas como a área ambiental, com o intuito de agregar valor ao minério. Quando comparada com outros argilominerais, a palygorskita apresenta alta superfície específica e capacidade de troca catiônica o que lhes confere alta capacidade de sorção. Estas características propiciam a sua aplicação como adsorvedor de herbicidas e metais pesados. Foram estudadas duas amostras de palygorskita da região de Guadalupe-PI. As amostras foram utilizadas para estudos de adsorção de glifosato, princípio ativo do herbicida, (Paly 1) e mercúrio e cobre (Paly 2). Ambas as amostras passaram por processo de beneficiamento e caracterização para a concentração da palygorskita. A amostra Paly 1 foi organofilizada com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Os resultados na adsorção de glifosato mostraram que as características ideais para uma adsorção acima de 80 % são: 1 g de amostra, 100 ppm de concentração inicial de glifosato, tempo de agitação de 1 a 2 h e pH próximo de 4. A amostra Paly 2 foi pelletizada com 20% de cimento Portland 32 e 10% de WAX, formando uma pelota estável. Soluções de 180 ml de $Hg(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ foram percoladas com concentrações de até 1000 ppm em camada fixa de uma coluna de vidro com aproximadamente 60 g da amostra. Para avaliar o mecanismo que controla a adsorção, a partir da interpretação dos dados de equilíbrio, utilizaram-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Os modelos de Dubinin-Radushkevich e Langmuir foram os que melhor se ajustaram. Os resultados mostraram a interação dos cátions metálicos com a palygorskita, comprovando que o processo de controle da adsorção é químico.

Palavras chave: Palygorskita, Adsorção, Glifosato, Mercúrio, Cobre

Abstract

In the last years, the clay minerals are gaining prominence in the national and international scenario, with the palygorskite that is a clay mineralized with elongated crystals and fibrous aspect, with chemical formula equal to $Mg_5Si_8O_2(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ was studied for applications in new areas such as the environmental area, in order to add value to the ore. When compared to other clay minerals, palygorskite presents high specific surface and cation exchange capacity, which gives them high sorption capacity. These characteristics propitiate its application

as adsorber of herbicides and heavy metals. Two samples of palygorskite from the Guadalupe-PI region were studied. The samples were used for adsorption studies of glyphosate, active principle of the herbicide (Paly 1) and mercury and copper (Paly 2). Both samples were processed and characterized for palygorskite concentration. The Paly 1 sample was organophilized with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The results on glyphosate adsorption showed that the ideal characteristics for an adsorption above 80% are: 1 g sample, 100 ppm initial glyphosate concentration, agitation time of 1 to 2 h and pH close to 4. The Paly 2 sample was pelletized with 20% Portland cement 32 and WAX 10%, forming a stable ball. Solutions of 180 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ were percolated at concentrations of up to 1000 ppm fixed layer of a glass column with approximately 60 g of the sample. In order to evaluate the mechanism controlling the adsorption, the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were used to interpret the equilibrium data. The Dubinin-Radushkevich and Langmuir models were the best fit. The results showed the interaction of the metallic cations with the palygorskite, proving that the process of control of the adsorption is chemical.

Key words: Palygorskite, Adsorption, Glyphosate, Mercury, Copper

1. Introdução

Palygorskita é um argilomineral que apresenta estrutura cristalina 2:1, composta por uma folha de octaedro de alumínio entre duas folhas de tetraedro de silício. A palygorskita é um filossilicato hidratado de alumínio e de magnésio de hábito fibroso resultando em uma morfologia fibrosa com canais e microporos. Estas características proporcionam uma elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica contribuindo para sua aplicação ambiental na área de adsorção (GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011).

Pesquisas recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para a remoção de metais pesados e glifosato em efluente aquoso por meio da adsorção (SIMÕES et al., 2017, RODRIGUES, 2017). Para a adsorção de glifosato, no entanto, é necessário primeiro organofilizá-la com surfactante catiônico a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva (XI et al., 2010).

A biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos é controlada por processos de adsorção dos minerais. O estudo de adsorção em ambientes competitivos é de natureza multielementar e permite uma classificação das características do processo adsorptivo com maior precisão. As isotermas de adsorção relacionam a concentração de soluto adsorvido pela concentração de soluto no equilíbrio. Dentre os principais modelos de isotermas propostos encontram-se os de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich (D-R) (GUERRA et al., 2008).

2. Objetivos

O trabalho teve como principal objetivo a aplicação da palygorskita de Guadalupe (PI) para adsorção de herbicida comercial e metais pesados (cobre e mercúrio) em efluentes aquosos. Como objetivos secundários a

determinação de etapas de beneficiamento, caracterização mineralógica, a organofilização e pelotização das amostras de palygorskita e o estudo do equilíbrio das isotermas do processo de adsorção.

3. Material e Métodos

Foram utilizadas duas amostras de palygorskita da região de Guadalupe (PI), uma foi separada para utilização na adsorção de glifosato, Paly 1, e outra para utilização de adsorção de metais pesados (Hg^{2+} e Cu^{2+}), Paly 2. Ambas foram beneficiadas previamente e caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), análises termogravimétrica e termodiferencial (DTA-TG), difratometria de raios X (DRX), potencial zeta (PZ), espectroscopia no infravermelho (FTIR), determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método do azul de metileno.

A amostra Paly 1, abaixo de 20 μm , foi organofilizada, segundo Middea (2014), com sal de amônio (CTAB). A fim de testar a capacidade de adsorção da palygorskita, foram realizados experimentos em batelada com herbicida comercial com volume de 20 mL, 0,1 e 1 g de amostra, concentrações de 100 e 500 ppm e pH de 3,8 e 11. O tempo de agitação ficou entre 1 e 2 h. A concentração de glifosato foi determinada por ICP-OES por meio da quantificação de fósforo. Os resultados foram analisados no software Statistic 8.0 a fim de avaliar a variável mais relevante no processo de adsorção.

A amostra Paly 2, abaixo de 44 μm , foi pelotizada com 10% de WAX e 20% de Cimento Portland. As pelotas foram secas em estufa à 35°C por 24 horas com a finalidade de formar pelotas com resistência mecânica, aumentando a superfície de contato com a solução por meio da criação de espaços vazios acessíveis, e impedindo a segregação de finos no processo de filtragem. A palygorskita pelotizada foi disposta em coluna fixa de filtração com 60 g de amostra, alcançando 25 cm de altura com base preenchida com grãos de quartzo. A percolação foi realizada com 180 ml de solução $Hg(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ com concentração de 50, 100, 300, 400, 600, 800 e 1000 ppm, que circulou através da coluna com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão 2,4 litros por hora durante 120 minutos. As alíquotas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos foram interpretados pelos modelos de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich.

4. Resultados e Discussão

Os resultados do beneficiamento e caracterização indicaram que a amostra é composta por palygorskita, quartzo e caulinita (figura 1). As etapas de beneficiamento mostram que o quartzo, que é a principal impureza, teve a sua quantidade reduzida se comparada a amostra bruta com a amostra pós beneficiamento. Através das análises de MEV, notou-se o hábito fibroso e alongado da palygorskita e os resultados das análises de FTIR e PZ indicaram que a amostra Paly 1 foi organofilizada com CTAB (figura 2) devido a sua mudança de carga negativa para positiva e aparecimento de bandas características de carbono.

As análises de FRX e CTC (tabela 1) mostraram que o óxido MgO e a capacidade de trocar cátions aumentaram indicando uma maior pureza da fração beneficiada. Os valores de CTC da amostra beneficiada foram de 31 e 41 meq/100g, dados que estão de acordo com a literatura (SIMÕES et al., 2017).

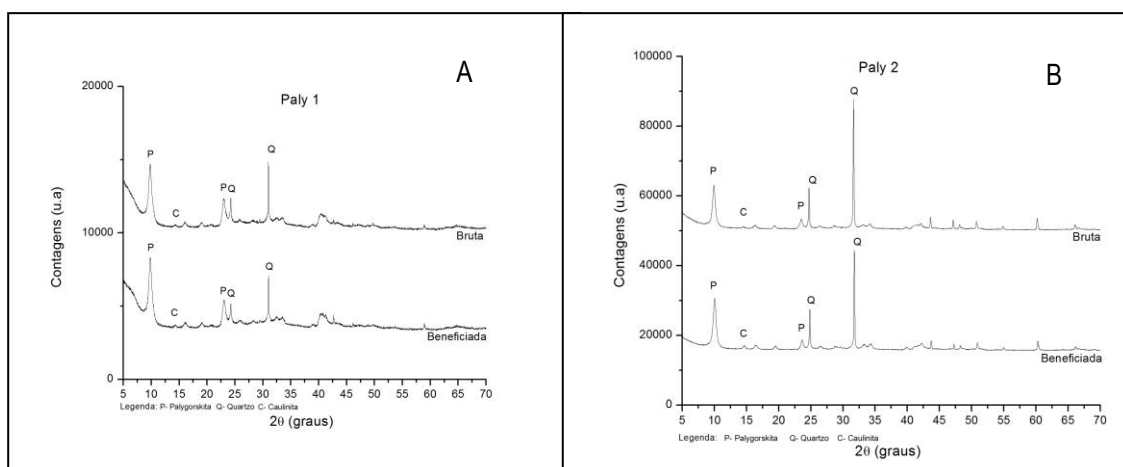


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de Paly 1 (A) e Paly 2 (B)

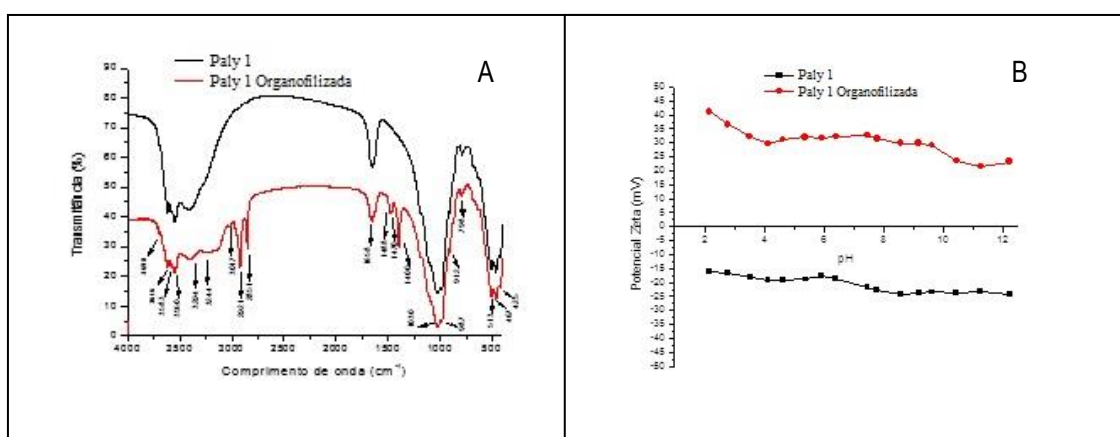


Figura 2 : Espectros de FTIR (A) e curvas de potencial Zeta (mV) da amostra Paly 1 (B)

Tabela 1. Análises químicas por FRX das amostras de palygorskita (% em peso) e valores da CTC (meq/100g)

Amostra	Óxidos(%)											CTC (meq/100g)
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	PF	Total	
Paly 1 Bruta	5,6	13,6	56,3	2,0	0,23	0,58	0,14	7,2	-	14,3	99,95	23
Paly 1 Beneficiada	6,3	14,0	55,4	2,1	0,18	0,56	0,12	7,8	-	13,6	100,06	41
Paly 2 Bruta	4,08	15,80	60,40	2,63	0,27	0,85	0,27	7,14	0,07	7,95	99,46	19
Paly 2 Beneficiada	5,69	15,15	54,70	2,60	0,13	0,66	0,19	8,41	0,12	9,94	97,59	31

Os resultados do ensaio de adsorção do glifosato, pela Paly 1 organofilizada, estão dispostos na Tabela 2. Nos experimentos 1 a 4, com tempo de agitação de 1 h, observa-se que houve um aumento na adsorção de glifosato com concentração de 99,9 ppm e pH entorno de 10. Nota-se que com o aumento da concentração houve uma diminuição na percentagem adsorvida, indicando que uma concentração maior acarreta em menor adsorção. O experimento 4 foi o de melhor resultado com cerca de 84% de adsorção do glifosato pela Paly 1.

Nos experimentos 5 a 8 utilizou-se a mesma concentração e intervalos de tempo de 2 h. Nota-se através dos resultados obtidos que para o tempo de 2 h de agitação o pH ideal é entorno de 4, sendo o experimento com maior porcentagem de adsorção o 6 com 99,9 ppm. Segundo a análise estatística realizada no software Statistic 8.0, a variável que controlou a adsorção foi a massa. Vale ressaltar que o pH e o tempo de agitação também foram bastante relevantes no processo de adsorção. O experimento 6 foi o de melhor resultado com cerca de 86% de adsorção do glifosato pela Paly1.

Tabela 2. Condições e resultados da adsorção de glifosato pela Paly 1 organofilizada

Experimento	Massa (g)	Tempo de agitação (h)	Concentração inicial de glifosato (ppm)	pH _{inicial}	Concentração de glifosato no equilíbrio (ppm)	% de adsorção
1	0,0995	1	99,9	3,88	90,6	9,3± 4,5
2	0,9998	1	506,7	3,77	179,1	64,7± 4,5
3	0,1000	1	506,7	10,89	356,5	29,6± 4,5
4	0,9996	1	99,9	10,90	16,3	83,7± 4,5
5	0,1001	2	506,7	3,81	443,4	12,5± 4,5
6	0,9997	2	99,9	3,91	13,7	86,3± 4,5
7	0,0997	2	99,9	11,07	72,6	27,3± 4,5
8	0,9995	2	506,7	10,87	154,0	69,6± 4,5

A tabela 3 contém os resultados dos modelos experimentais de Langmuir, Freundlich e Dubin Radushevic das isotermas de adsorção dos íons de Hg²⁺ e Cu²⁺ pela amostra Paly 2. Pode-se notar que para o íon de mercúrio, o modelo que melhor se encaixou foi o linear de Dubinin Radushevic, com R² igual a 0,9984. A sua capacidade máxima de adsorção foi de 13,1030 mmol de Hg²⁺ por grama de palygorskita. Na adsorção do Cu²⁺, o modelo de Langmuir aprestou o R² igual 0,9824 sendo o maior coeficiente de correlação e capacidade máxima de 36,60 mmol de adsorção por grama de palygorskita.

A interação dos íons com a palygorskita pôde ser estudada através do parâmetro k do modelo de Dubinin Radushkevich. A energia livre da adsorção dos íons apresentou valores de 10 kJ para o Hg²⁺ e 15 kJ para o Cu²⁺, indicando que o processo que ocorre entre a palygorskita e os íons metálicos é de natureza química (CHEN et al., 2009; TRIPATHY e RAICHUR, 2008).

Tabela 3. Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para adsorção de Hg²⁺ e Cu²⁺ pela palygorskita.

Íon	Modelo		
	Langmuir	Freundlich	Dubinin Radushkevich
Hg ²⁺	$K_L = 588,23 \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$ $Q_{\text{máx}} = 0,11 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9459$	$K_F = 0,87 \text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$ $n = 0,7735$ $R^2 = 0,9905$	$Q_{\text{máx}} = 13,1030 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $k = -0,0063 \text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$ $R^2 = 0,9984$
Cu ²⁺	$K_L = 9090,90 \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$ $Q_{\text{máx}} = 0,36 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9824$	$K_F = 0,53 \text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$ $n = 0,4279$ $R^2 = 0,8594$	$Q_{\text{máx}} = 16,7340 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $k = -5 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$ $R^2 = 0,8687$

K_L = constante de Langmuir; $Q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima; K_F = constante de Freundlich;
n= expoente adimensional de Freundlich; k= constante de Dubinin Radushevic

5. Conclusão

As amostras Paly 1 e Paly 2 são constituídas principalmente por palygorskita, e secundariamente por quartzo e caulinita. As etapas de beneficiamento (classificação granulométrica e separação magnética) se mostraram eficientes quanto ao decréscimo de impurezas, principalmente o quartzo, promovendo a concentração de palygorskita nas amostras.

Os resultados da organofilização da amostra Paly 1 indicaram que a mesma foi organofilizada com concentrações de CTAB, devido a mudança de carga evidenciada nas curvas de potencial zeta e no surgimento de bandas espectro de FTIR 2.921, 2.851 e 1.468cm⁻¹ que são características de deformações de carbono secundário. As análises de adsorção do glifosato pela amostra Paly 1 indicaram que os experimentos 4 e 6 foram os de melhor resultado, tendo adsorvido cerca de 84 e 86% respectivamente, mostrando que o material com até 100 ppm tem uma resposta ideal na adsorção.

Vale ressaltar que pelo experimento 6 conter um pH ácido, mais próximo da palygorskita e do glifosato (cerca de 4,5), é considerado de melhor condição para continuação do trabalho. A análise estatística indicou que a principal variável que controla a adsorção é a massa. Com os resultados obtidos, o argilomineral palygorskita pôde então ser considerado um excelente adsorvedor de glifosato.

As isotermas utilizadas nos modelos não lineares aplicadas nas etapas de adsorção dos íons metálicos Hg²⁺ e Cu²⁺, mostraram um maior coeficiente de relação para Dubinin Radushkevich e Lagmuir respectivamente. Através destes modelos determinou-se que a quantidade máxima de adsorção por 1 g de palygorskita foi de 13,1030 mmol g⁻¹ para o íon Hg²⁺ e 36,60 mmol g⁻¹ para o íon Cu²⁺.

A energia livre de gibbs calculada, apresentou valores de 10 e 15 kJ Hg²⁺ e Cu²⁺ respectivamente mostrando que a natureza que ordena a adsorção é química em ambos os processos. O modelo de Dubinin Radushkevich evidenciou a natureza das interações dos cátions metálicos com a palygorskita.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Luiz Carlos Bertolino pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Agradeço, também, à estrutura laboratorial oferecida pelo CETEM, aos técnicos e funcionários do SCT e ao Grupo de Argilas Aplicadas e ao CNPq pela bolsa.

7. Referências Bibliográficas

AMORIM, K. B. ANGÉLICA, R. S. **Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão**. Cerâmica, v.57, p. 483-490, 2011.

CHEN, A. H.; YANG, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. W. **The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium**. Journal of Hazardous Materials, v. 163, p. 1068- 1075, 2009.

GARCIA-ROMERO, E.,BARRIOS, M.S.,REVUELTA, M.A.B.; **Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks**, Madrid Basin (Spain). Clays and Clay Minerals, v. 52, n. 4, p. 484-494, Aug. 2004.

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R., 2008. **Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica**, Inorganic Chemistry Communications, Vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda

MIDDEA, A. **Obtenção e caracterização de nanocompósito magnético à base de palygorskita/poliestireno**. 2014. 191p. Tese (Doutorado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

RODRIGUES, P. V. 2017. **Organofilização de Palygorskita para Adsorção de Glifosato em Ambientes Aquosos**. XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Centro de Tecnologia Mineral, pag 148-152.

SIMÕES, K. M. A.; NOVO, B. L.; FELIX, A. A. S.; AFONSO, J. C.; BERTOLINO, L. C.; SILVA, F. A. N. G. 2017. **Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals**. Characterization of Minerals, Metals and Materials 2017. Ed: Springer International Publishing pp. 261-267.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. **Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina**. Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 1043-1051, 2008.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R.. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, v.49, p.255-261, 2010.