

FUNCIONALIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL PLYGORKITA COM DIFERENTES TIPOS DE SURFACTANTES ORGÂNICOS

FUNCTIONALIZATION OF PLYGORKITE CLAY MINERAL WITH DIFFERENT TYPES OF ORGANIC SURFACTANTS

Natan Léo de Paiva Mello

Aluno de Graduação da UFRJ. Química, 5º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: outubro de 2023 a agosto de 2024
natan.leo@gradu.iq.ufrj.br

Larissa Oliveira Alexandre

Orientador, Química Industrial, Sc.
larissalalexandre@eq.ufrj.br

Luiz Carlos Bertolino

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

RESUMO

O argilomineral palygorskita pode ser funcionalizado pela adsorção de surfactantes em sua estrutura, para criar novos materiais de importância econômica. Este estudo visa a avaliação e comparação de dois tipos de surfactantes não iônicos (TWEEN-80 e TRITON-X-100) na funcionalização e mudança de estrutura de uma amostra de palygorskita proveniente da região de Guadalupe - Piauí, devidamente beneficiada e caracterizada, a fim de entender suas propriedades, possível mudança estrutural e aplicações práticas deste material.

Palavras-chave: funcionalização, palygorskita, TWEEN-80, TRITON-X-100.

ABSTRACT

The clay mineral palygorskite can be organophilized by the sorption of surfactants in its structure in order to create new and economically important materials. This study aims the testing and comparison of two types of non-ionic surfactants (TWEEN-80 and TRITON-X-100) in the organophilization and possible structural change of a sample of palygorskite from Guadalupe region - Piauí, properly benefited and characterized, in order to understand its properties, possible structural change and practical applications of this material.

Keywords: functionalization, palygorskite, TWEEN-80, TRITON-X-100.

1. INTRODUÇÃO

A palygorskita ($\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é um argilomineral de caráter fibroso, estrutura 2:1 relativamente comum, de grande área superficial, alta estabilidade térmica e carga superficial negativa. A palygorskita se mostrou promissora em diversas aplicações devido a suas propriedades físicas e químicas, dentre elas: adsorção de substâncias, catálise de reações, materiais poliméricos e agentes bactericidas (RODRIGUES et al., 2022; WANG, WANG, 2019).

Os surfactantes mais comumente usados para funcionalização de argilominerais são sais quaternários de amônio de cadeia longa, especialmente o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), devido a sua eficiência em ser adsorvido e sua disponibilidade no mercado. Outros tipos de surfactante, como os não-iônicos, são usados com menos frequência, porém apresentam potencial de mudanças estruturais que possibilitam o material de realizar ligações covalentes. Estes não se ligam de forma eletrostática a palygorskita, mas sim por ligações entre os oxigênios, e possuem menor capacidade de adsorção, no entanto a combinação de surfactantes diferentes pode se mostrar promissora para a funcionalização de argilominerais (ABHINAYAA et al., 2019; ANDRUNIK, BAJDA, 2019).

2. OBJETIVO

Este estudo visa a testagem e comparação de surfactantes (TWEEN 80 e TRITON X-100) para funcionalização de palygorskita proveniente da região de Guadalupe - Piauí, de modo a analisar a eficiência na adsorção destes surfactantes, possível mudança de estrutura da palygorskita, suas propriedades e possível aplicação prática.

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita, denominada MV-P03-01 já havia sido previamente beneficiada antes de sua utilização no estudo. A caracterização da amostra foi feita usando diversas técnicas, sendo elas: Difratomia de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS (MEV-EDS), Análise Granulométrica, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) através do método do azul de metileno e Análise de Potencial Zeta.

O experimento de Capacidade de Troca Catiônica foi feito pelo método do azul de metileno baseado no padrão ASTM C837-09, 2009. Onde 2,00 gramas de amostra seca a 60°C foi adicionado a um bécher com 30mL de água deionizada, e o pH foi ajustado para 3 pela adição de solução de ácido sulfúrico 1%. Foi então adicionada ao bécher uma solução de azul de metileno em proporção de 0,3200 g de azul de metileno por 100,0mL de água deionizada, 1,0mL por vez até se verificar a saturação.

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/25 mA), com passo de $0,02^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 0,52 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift* (com discriminação de energia) LynxEye XE, coletados de 4° a $70^\circ 2\theta$.

O método utilizado para realizar as análises de FRX da amostra MV-P03-01 e amostras funcionalizadas foi o de fusão, e o fundente usado foi tetraborato de lítio. A amostra foi pesada em 0,6000g em um cadinho de platina, juntamente de 6,000g de fundente, e então colocada na máquina de fusão EAGON 2 da PANalytical e analisadas por WDXRF num equipamento da PANalytical, modelo Axios Max. de fusão onde foi homogeneizada com o fundente e fundida a 1100°C por 600 segundos. O material fundido foi então vertido em um molde e aguardou-se seu esfriamento, para fazer a pastilha usada para análise por WDXRF num equipamento da PANalytical, modelo Axios Max.

Foi feita também uma análise de perda por calcinação, simultaneamente, para maior precisão dos dados de percentuais de composição. Os ensaios de perda por calcinação (PPC) foram realizados no TGA-701 da LECO a 1.000°C, utilizando 1,0 g de amostra.

A granulometria da amostra foi determinada utilizando o Malvern Mastersizer 2000 E Ver. 6.01. A amostra foi desagregada por ultrassom durante 15 minutos, usou-se água deionizada como dispersante. As análises foram realizadas em triplicata para garantir a repetitividade amostral.

As amostras, tanto a pura quanto as organofilizadas foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). A amostra foi solubilizada em álcool etílico 99% e posta sobre o porta amostra com uma pipeta de plástico limpa. A amostra foi recoberta com prata e analisada no microscópio Hitachi Modelo TM3030 Plus, equipado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax.

A palygorskita foi funcionalizada com dois surfactantes diferentes, sendo eles: TWEEN-80 e TRITON X-100. Tanto TWEEN-80 quanto o TRITON X-100 são não iônicos. Para o experimento de funcionalização com TWEEN-80 e TRITON-X100 foram pesados em Erlenmeyers cerca de 5 g de amostra seca a 60°C na estufa (valores exatos na tabela 1) e adicionados 100,0 mL de água deionizada. A quantidade de surfactante adicionada foi de cerca de 5 g para cada Erlenmeyer. Os Erlenmeyers foram colocados sobre agitação mecânica em um agitador por um período de 24 horas, a 200,3 rpm.

Após a funcionalização, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado, a amostra foi também lavada com pelo menos 1 litro de água deionizada, para retirar o excesso de surfactantes que não tenha sido adsorvido. Em seguida a amostra funcionalizada foi seca em uma estufa a 60°C. Os dados de massa de amostra, massa de surfactante e massa total funcionalizada recuperada após centrifugação estão na Tabela 1.

Tabela 1: Massas das amostras, surfactantes usados e massa total funcionalizada.

Amostra	Massa de amostra	Massa de surfactante	Massa total funcionalizada
Tween - 1	5,0012g	5,180g	4,504g
TX - 2	5,0005g	5,002g	4,482g

O método de funcionalização foi retirado e adaptado dos trabalhos de Rodrigues et al., 2019; Abhinayaa et al., 2019 Andrunik; Bajda, 2019.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra MV-P03-01 foi submetida a diversas análises para sua caracterização, muitas das quais confirmam os dados anteriormente coletados da mesma amostra por Pôssa, 2021.

A análise de DRX confirmou a natureza da amostra como sendo constituída essencialmente pelo mineral palygorskita, evidenciando os picos característicos na Figura 1.

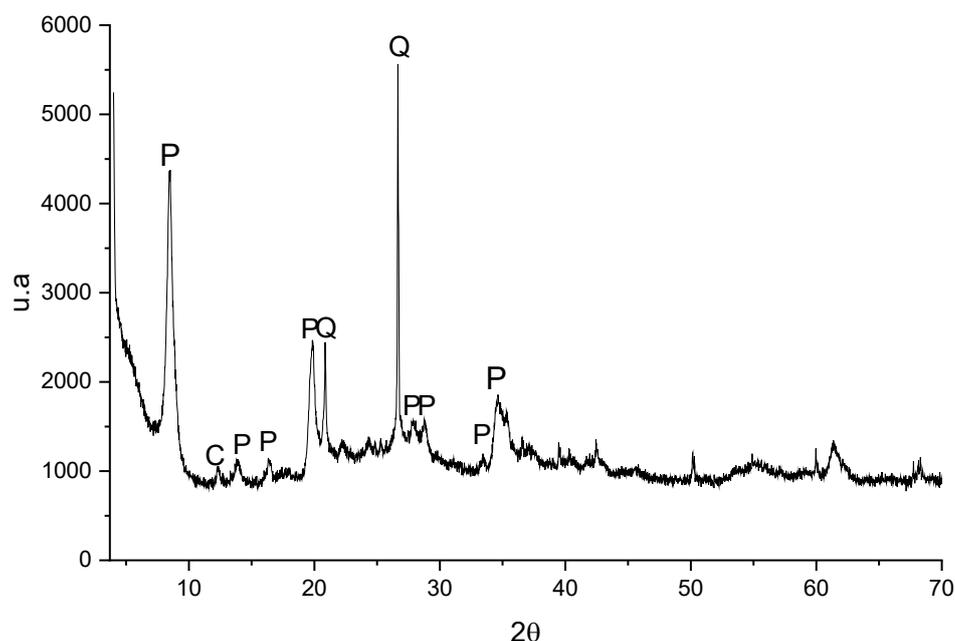


Figura 1: Difratoograma de raios X da amostra MV-P03-01.

A análise de FRX indicou a presença majoritária de SiO_2 (58,5%), Al_2O_3 (13,6%), Fe_2O_3 (9,8%) e MgO (5,6%) tanto na amostra pura quanto nas amostras funcionalizadas. Os dados da análise completa estão apresentados na tabela 2

Tabela 2: Porcentagem de analitos encontrados por amostra na análise de fluorescência de raios X (% em peso).

Analito	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MmO	SO_3	SiO_2	TiO_2	PPC
MV-P03-01	13,3	<0,1	9,8	2,7	5,6	0,19	<0,1	58,5	0,71	8,5
Tween-1	12,3	-	8,0	2,5	4,8	0,22	-	53,3	0,68	17,9
TX-2	12,3	-	8,1	2,6	4,9	0,19	-	53,8	0,75	17,0

É perceptível que a porcentagem da parte perdida por calcinação nas amostras funcionalizadas é significativamente maior, isso se deve a perda de massa dos surfactantes adsorvidos durante a calcinação, pois estes seriam degradados a altas temperaturas por serem moléculas grandes de caráter orgânico.

A análise granulométrica foi realizada por método de difração laser em dispersão aquosa, indicando que 90% da amostra se encontram em granulometria inferior a $24,57 \mu\text{m}$. Devido à amostra ser muito fina, sua filtração durante o processo de funcionalização foi muito dificultada.

A capacidade de troca catiônica da amostra pura foi determinada em triplicata, encontrando-se o valor médio de 29,7 meq com desvio padrão de 0,236. Os resultados estão de acordo com a faixa de variação de CTC para palygorskita (LUZ; LINS, 2005).

Para as amostras funcionalizadas, a CTC foi determinada uma vez para cada amostra, sendo 29,5 meq para a amostra organofilizada com TX-100 e 24,0 meq para a amostra organofilizada com TWEEN-80. Os resultados mostram que a organofilização com TWEEN-80 alterou pouco a capacidade de troca catiônica da palygorskita enquanto a organofilização com TX-100 não

modificou visivelmente a capacidade de troca catiônica da amostra pura. Os dados também indicam que não houve uma inversão de carga da palygorskita, uma vez que se mostrou capaz de trocar cátions, ainda que essa capacidade seja levemente reduzida pelo TWEEN-80.

Foram obtidas diversas imagens em ampliações diferentes dos grãos da palygorskita, tanto original quanto as funcionalizadas que mostram sua estrutura. Verificou-se também a composição destes grãos por análise de EDS feita no próprio aparelho. A análise de EDS é por padrão menos precisa que a análise de FRX, o que explica eventuais incongruências entre as duas. As imagens da Microscopia estão na figura 2.

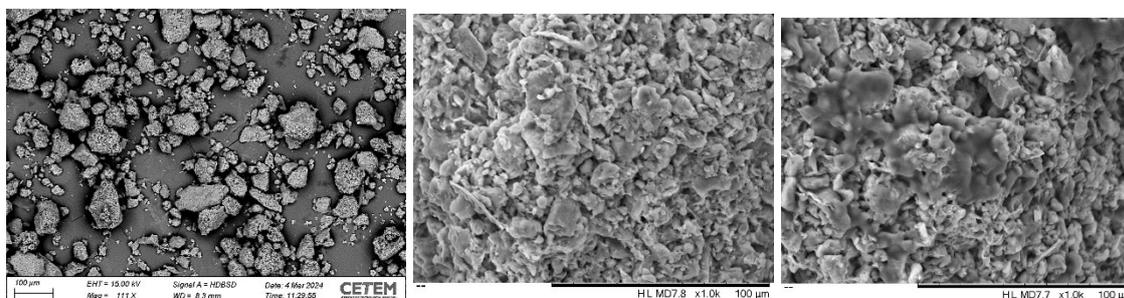


Figura 2: Imagens de MEV das amostras, da esquerda para a direita: amostra original, amostra funcionalizada com TRITON-X-100 e amostra funcionalizada com TWEEN-80.

As imagens demonstram uma mudança clara na estrutura da palygorskita funcionalizada em relação à original. É possível ver que os surfactantes adsorveram na superfície do argilomineral, formando uma cobertura sobre a estrutura original.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que é possível adsorver surfactantes não iônicos na superfície da palygorskita de forma relativamente simples. A adsorção tanto do TWEEN-80 quanto do TX-100 foi confirmada pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, no entanto a capacidade de troca catiônica das amostras organofilizadas em pouco se diferem da medida para a amostra pura, sendo a mudança mais significativa a da amostra com TWEEN-80. Não é esperado que se mude consideravelmente a carga superficial do argilomineral devido à natureza não iônica dos surfactantes usados.

É necessário realizar mais testes para caracterização completa das amostras, em especial um ensaio de potencial zeta para avaliar a carga superficial do argilomineral de forma mais precisa e uma nova análise de fluorescência de raios X para descobrir se há mudança perceptível na composição das amostras e a quantidade de surfactantes adsorvido. É importante também que se realizem testes específicos para averiguar a possíveis aplicações práticas deste material.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao CETEM pela infraestrutura, ao Professor Luiz Carlos Bertolino pela orientação e à Larissa Alexandre pela coorientação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHINAYAA, R.; JEEVITHA, G.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N.; MEENA, P. Toxic influence of pristine and surfactant modified halloysite nanotubes on phytopathogenic bacteria. *Applied Clay Science*, v.174, p.57-68, 2019.

ANDRUNIK, M.; BAJDA, T. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features. AGH University of Science and Technology, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, al.

Mickiewiczza 30, 30-059 Krakow, Poland, Nov. 2019. Disponível em: < Materials Free Full-Text | Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features (mdpi.com) > Acesso em: 10 jul. 2024.

LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. CETEM/MCT, 2005.

PÔSSA, J.T. Processamento e Análise de Imagens Aplicada à Caracterização Automática de Materiais. 2021. 141p. Dissertação (Mestrado) – PPGG-UERJ.

RODRIGUES, P.V.; ASSIS, T.C.; SILVA, F.A.N.G.; PONTES, F.V.M.; BARBATO, C.N.; BERTOLINO, L.C. Otimização do processo de organofilização da palygorskita (PI/Brasil) visando a remoção de agrotóxico em efluente aquoso sintético In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 11, 2019, Belo Horizonte-MG.

RODRIGUES, P.V.; SILVA, F.A.N.G.; PONTES, F.V.M.; BARBATO, C.N.; TEIXEIRA, V.G.; ASSIS, T.C.; BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C. Adsorption of Glyphosate by Palygorskite UFRJ. Rio de Janeiro, Dez. 2022. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/mr/a/Gj5RXXyqKgJq7MTHPXXCD7D/?format=pdf&lang=en> > Acesso em: 10 jul. 2024.

WANG, W., WANG, A. Chapter 2: PLYGORSKITE NANOMATERIALS: STRUCTURE, PROPERTIES, AND FUNCTIONAL APPLICATIONS. In: WANG, W. WANG, A. Nanomaterials from Clay Minerals, Micro and Nano Technologies, Elsevier, 2019.