

ADSORÇÃO DE GASES POR PALYGORSKITA

GAS ADSORTION BY PLYGORSKITE

Victor Hugo Lopes dos Reis da Rocha

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 5º período, UFRJ

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março de 2023 a julho de 2024

victorhugolopesrr@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Andresa Viana Ramos

Coorientadora, Engenheira de Agronegócios, D.Sc.

andresa@pent.coppe.ufrj.br

RESUMO

Membranas poliméricas são materiais sintéticos, muitas vezes de baixo custo, que possuem diversas aplicações, sendo uma delas as suas capacidades de interação estrutural e composicional a partir de sua superfície, como interação por carga, diretamente dependente da composição química da membrana. A palygorskita é um argilomineral de fórmula química $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, com grande capacidade de troca catiônica, área superficial e as substituições isomórficas de Si^{4+} por íons trivalentes e Al^{3+} por cátions bivalentes conferem uma carga parcialmente negativa em sua superfície, possuindo então potencial como aditivos a composição de membranas poliméricas, exatamente pela possibilidade interações superficiais. As amostras, provindas de jazidas de Guadalupe (PI) e previamente beneficiadas, analisadas a partir de aproximadamente 460 mg, tiveram suas capacidades adsorptivas relativas a um grupo de gases testados determinadas através dos coeficientes de sorção respectivos, calculados através do modelo descrito por Rezende (2016), seguindo um processo em duas câmaras, uma para adsorção e coleta de dados e outra para controle, em tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio em ambas as câmaras. Caracterizações estruturais e composicionais tais como Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva acoplada (MEV-EDS) também foram realizadas para cada amostra. Os resultados confirmam as variações composicionais esperadas de cada amostra, mas as relações estrutura-composição e adsorção devem ser mais profundamente estudadas.

Palavras-chaves: palygorskita; adsorção de gases; membranas poliméricas.

ABSTRACT

Polimeric membranes are synthetic materials, often of low cost, that have many applications, being one of them its capacity of compositional and structural interactions from its surface, such as charges interaction, directly dependent of the membrane's chemical composition. Palygorskite is a clay mineral with chemical formula $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, with high cationic exchange capacity, specific area and the isomorphic substitutions of Si^{4+} for trivalent ions and Al^{3+} for bivalent ions gives the surface a partial negative charge, therefore having potential as additives in membranes' chemical composition, exactly because of that possibility of surface interaction. The samples, coming from Guadalupe (PI) previously beneficiated, analyzed with approximately 460 mg, had their adsorption capacities, with respect to a group of tested gases, determinated by the respective adsorption coefficients, calculated with the model described by Rezende (2016), followed by a two-chamber process, one for adsorption and data collection, and other for control in sufficient time for the equilibrium in both chambers.

Structural and compositional characterizations such as X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and Scanning Electron Microscopy with accoupled Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) were also done for each sample. The results confirm the compositional variations expected of each sample, but the structure-composition and adsorption relations must be further studied.

Keywords: palygorskite; gas adsorption; polimeric membranes.

1. INTRODUÇÃO

Membranas poliméricas correspondem a um método de adsorção e separação de gases com fabricação simples e menor custo energético comparadas aos demais métodos, além de uma funcionalidade otimizada sendo então muito utilizadas atualmente (HABIB et al., 2020). Suas propriedades adsorptivas são de grande interesse, especialmente em sistemas sólido-gás onde ocorre a adsorção. Esta é uma agregação por interações físicas entre a superfície da membrana e as moléculas do gás, que poderão ou não atravessar a composição da membrana depende das características desta. Este e outros processos resultantes das características da membrana são influenciados pela composição do material, que pode ter suas capacidades adsorptivas manipuladas com a presença de aditivos.

A palygorskita é um argilomineral de composição química $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, com caráter fibroso pertencente ao grupo dos filossilicatos do tipo 2:1, sendo então um silicato de magnésio hidratado. Sua estrutura se caracteriza por camadas de óxidos octaédricos de magnésio entre camadas tetraédricas de sílica (Rodrigues, 2023). Importantes características provém de suas substituições isomórficas, onde íons Si^{4+} são substituídos por outras espécies catiônicas trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} que por sua vez são substituídas por espécies bivalentes Mg^{2+} e Fe^{2+} gerando assim uma carga parcial negativa em sua superfície, além de sua capacidade de troca catiônica média de 30 a 50 meq $100g^{-1}$ (HE et. al, 2018). Estas características apontam a palygorskita, um bem natural, como um potencial agente aditivo a membranas poliméricas.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a adsorção dos gases hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), propano (C_3H_8) e propeno (C_3H_6) pelas amostras do argilomineral palygorskita providas de Guadalupe (PI) e caracterizá-las através dos ensaios de CTC, DRX, FRX e MEV-EDS com intuito de que estas sejam aplicadas como aditivos para melhoria da sorção de membranas poliméricas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas neste trabalho seis amostras de palygorskitas provenientes da região de Guadalupe (PI), previamente beneficiadas com granulometria entre 20 e 44 μm . Estas passaram primeiramente por um ensaio de adsorção afim de obter seus coeficientes de sorção e, posteriormente, foram identificadas e caracterizadas por Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva acoplada (MEV-EDS).

Todo o processo de adsorção ocorreu após um preparo das palygorskitas já beneficiadas, as quais foram secas em estufa a $60^\circ C$ alguns minutos antes para retirada de umidade. Então utilizados aproximadamente 460 mg de amostra individualmente estas eram alocadas em uma instrumentação composta por duas câmaras (um controle, pré-câmara e uma para sorção), dois detectores, um sistema de válvulas para controle e saída dos gases e um banho constante em $30^\circ C$ foi previamente preparada. O esquema geral da instrumentação está ilustrado na Figura 1. Antes da injeção do gás desejado, ambas as câmaras eram despressurizadas lentamente e o gás desejado era então alimentado ao sistema de válvulas e direcionado até as câmaras. O processo se deu de forma a manter ambas a uma pressão de 3 bar inicialmente e, na câmara de sorção, a

adsorção do gás pela palygorskita em questão provocava uma queda na pressão interna que era traduzida pelo detector. A queda e estabilização da pressão era monitorada por um período, pouco mais de um dia, e os gráficos de pressão *versus* tempo como ilustrado na Figura 2 eram obtidos.

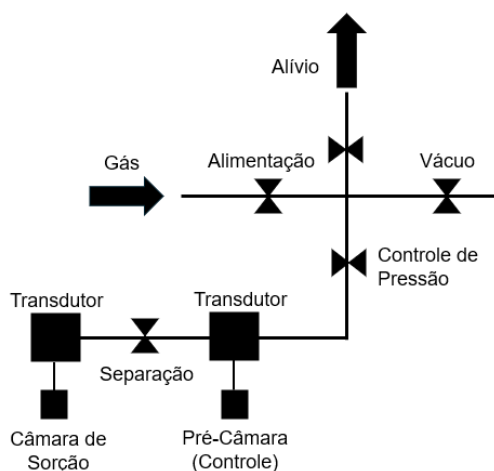


Figura 1: Esquema da instrumentação utilizada para medição da curva pressão *versus* tempo.

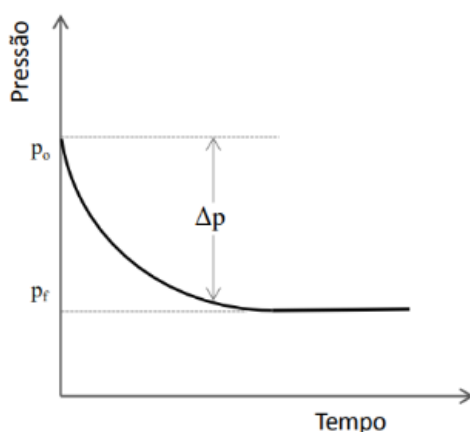


Figura 2: Representação da queda de pressão na câmara (REZENDE, 2016).

A partir destas e de outras informações e características da amostra, era possível identificar a variação da pressão interna da câmara e a pressão em que o equilíbrio era atingido, a qual se mantinha aproximadamente constante pelo resto da análise. Por fim, os coeficientes de sorção eram calculados a partir do método matemático descrito por Rezende (2016) representado na Equação 1.

$$S = \frac{V_{gás(CNTP)}}{V_{pl} \cdot P_f} = \frac{\Delta P \cdot V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{T_{sist} \cdot P_{CNTP}} \cdot \frac{\rho_{pl}}{m_{pl}} \cdot \frac{1}{P_f} \quad (1)$$

As caracterizações das amostras seguiram o método do azul de metileno baseado no padrão ASTM C837 (2009) para a CTC. Para o DRX, foi seguido o método com pó com uso do equipamento Bruker-AXS D8 Advanced Eco com radiação Cu K α 40 (kV/25mA). Para FRX, fundente tetraborato de lítio 6,0 g com razão 1:10 amostra:fundente e desmoldante iodeto de lítio 0,1 g utilizando-se de pastilhas fundidas analisadas com fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) (modelo axios Max Panalytical 1100 °C) e fusões em cadinhos de platina posteriormente com amostras secas para pesagem (PPC 1g, TGA modelo

701 Leco a 1000°C). Para MEV-EDS, foi utilizado o equipamento ZEISS Gemini 1 Sigma 300 VP acoplado a dois EDS Bruker XFlash 6160 operado a abertura de 30 µm (15 kV) e distância de trabalho de 8 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Então, com os ensaios experimentais os coeficientes de sorção respectivos a cada gás foram calculados e estão descritos na Tabela 1. Os padrões de difração de cada amostra também foram determinados e estão representados na Figura 3.

Tabela 1: Relação entre os coeficientes de sorção (g/g) de cada amostra com seus respectivos gases testados.

Amostras	Coeficientes de Sorção (g/g)					
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
P-01	0,001	0,009	0,341	0,062	0,568	0,567
P-02	0,001	0,003	0,026	0,038	0,298	0,182
P-03	0,003	0,035	0,494	0,01	0,315	0,467
P-04	0,004	0,085	0,483	0,02	0,642	0,538
P-05	0,158	0,158	0,079	0,132	0,579	0,289
P-06	0,002	0,009	0,241	0,049	0,613	0,723

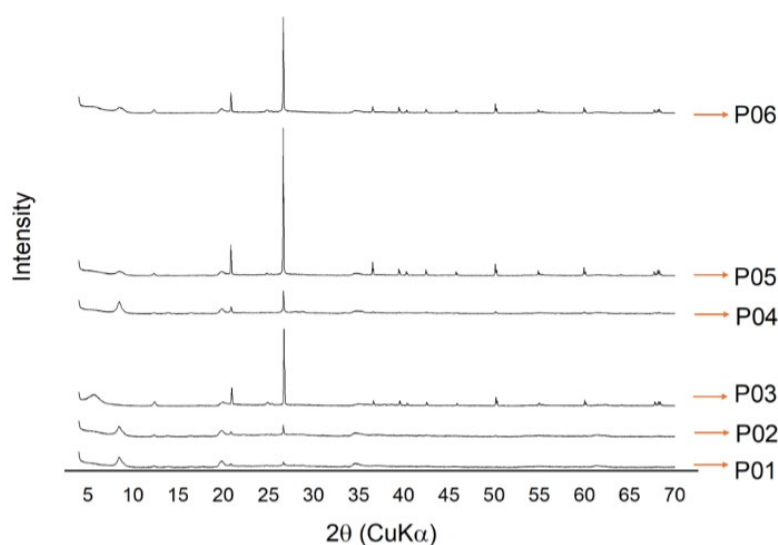


Figura 3: Difratomogramas das amostras de palygorskitas obtidas por DRX.

É possível observar a partir dos difratogramas comparados as variações composicionais e estruturais entre as amostras, o que é esperado pela origem de jazidas distintas, sendo também o fator que possibilita as variações entre suas capacidades adsorptivas. Estão presentes mais intensamente os picos referentes a quartzo (SiO₂) e palygorskita ((Mg,Al)₅Si₈O₂₀(OH)₄.4H₂O). Picos menos intensos relacionados a caulinita (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄) também são identificados em todas as amostras, além da pequena presença de barita (BaSO₄) nas amostras P04, P02 e P01. A amostra P03 possui picos característicos do mineral montmorillonita referente a bentonita ((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.xH₂O). Os resultados são também apoiados pelas análises de FRX, descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Análises químicas por FRX das amostras de palygorskita.

Analito (%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	PPC*
P - 01	16,4	0,36	9,6	4,7	3,9	nd	0,71	55,2	8,5
P - 02	15,5	0,16	8,9	4,5	3,0	0,24	0,74	57,9	8,6
P - 03	14,3	0,26	6,5	2,1	4,5	nd	1,2	63,8	7,0
P - 04	13,7	0,27	11,5	4,9	1,8	nd	0,72	57,8	8,2
P - 05	11,9	0,19	6,3	2,4	2,3	nd	0,73	69,7	5,6
P - 06	13,2	0,23	6,5	2,6	2,3	nd	0,83	67,6	6,1

*perda por calcinação.

5. CONCLUSÕES

As análises para identificação dos coeficientes de sorção das amostras de palygorskitas estudadas juntamente com os ensaios de caracterização e identificação de CTC, DRX, FRX e MEV-EDS foram satisfatórias e indicaram o potencial destas amostras como agentes de sorção. Suas variações estruturais e composicionais foram identificadas, contudo, a relação estrutura-composição com suas capacidades adsorptivas deve ser aprofundada por estudos futuros através de demais métodos de caracterização.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Orientador Luiz Carlos Bertolino, a Coorientadora Andresa Ramos, a infraestrutura laboratorial e pessoal do CETEM, a infraestrutura laboratorial do Centro de Excelência em Gás Natural, ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e sua contribuição financeira e ao PIBIC.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HABIB, N. et al. Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax® 1657 and NOTT-300 for CO₂ capture. Separation and Purification Technology, vol. 234, p. 116101, 2020.

HE, Dengliang et al. Adsorption properties and mechanism of purified palygorskite on methylene blue. Arabian Journal of Geosciences, vol. 11, p. 1-13, 2018.

REZENDE, C.G.F. Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata. Doctorate Dissertation, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, Brazil, 2016.

RODRIGUES, Patricia Viana et al. Adsorption of glyphosate by palygorskite. Materials Research, vol. 26, p. e20220335, 2023.