

# **Modificação de argilominerais visando aplicações industriais e ambientais**

## **Modification of clay minerals for industrial and environmental applications**

**Vitor Schwenck Brandão**

Bolsista Capacitação Institucional, Geólogo, M. Sc.

**Luiz Carlos Bertolino**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

Palygorskita é um argilomineral que tem cristais alongados e aspecto fibroso, com fórmula química igual a  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . Quando comparada com outros argilominerais, apresenta alta superfície específica e capacidade de troca catiônica o que lhes confere alta capacidade de sorção. Estas características contribuem para a sua aplicação como adsorvedor de herbicidas e metais pesados. Neste trabalho foram estudadas duas amostras de palygorskita coletadas na Mina Velha e Mina Coimbra na região de Guadalupe-PI. As amostras foram utilizadas para estudos de adsorção de herbicida (Paly 1) e mercúrio (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). A amostra com CTAB foi caracterizada por IV-FTIR e potencial Zeta (PZ). Após a organofilização, observou-se no espectro de IV-FTIR o aparecimento de bandas características do carbono. A análise do PZ mostrou mudança de carga superficial indicando a organofilização da amostra. Os resultados na adsorção de herbicida mostraram que a Paly 1 adsorveu mais de 90% do glifosato sendo o intervalo de tempo de até 1 h o que representou os melhores resultados. 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  $Hg(NO_3)_2$  foram percoladas com concentrações de até 800 mg/L de mercúrio em camada fixa de uma coluna de vidro com aproximadamente 60 g da amostra. Para avaliar o mecanismo que controla a adsorção de mercúrio, a partir da interpretação dos dados de equilíbrio utilizou os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Freundlich,  $R^2$  igual a 0,9978, foi o que melhor se ajustou. Os testes demonstraram a eficiência da palygorskita para adsorver mercúrio em efluentes aquosos atestando seu uso para remoção deste metal.

**Palavras chave:** Palygorskita, adsorção, organofilização.

### **Abstract**

Palygorskite is a clay mineral that has elongated crystals and a fibrous aspect, with a chemical formula equal to  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . When compared with other clay minerals, it presents high specific surface and cation exchange capacity and gives high sorption capacity. These characteristics contribute to its application as adsorbent of herbicides and heavy metals. In this work two samples of palygorskite collected at Mina Velha and Mina Coimbra in the region of Guadalupe-PI were studied. The samples were used for adsorption studies of herbicide (Paly 1) and mercury (Paly 2). Both the samples underwent

process of beneficiation and characterization for the concentration of palygorskite. The Paly 1 sample was organophilized with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The sample with CTAB was characterized by IV-FTIR and Zeta potential (PZ). After an organophilization, the appearance of characteristic carbon bands was observed in the IV-FTIR spectrum. An analysis of the PZ showed the change in surface charge indicating an organophilization of the sample. The results on the adsorption of herbicide showed that Paly 1 adsorbed more than 90% of the glyphosate being the time interval up to 1 h which represents the best results. The Paly 2 sample was pelletized with 20% Portland cement 32 and WAX 10%, forming a stable pellet. Solutions of 180 ml Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were percolated with concentrations of up to 800 mg/L of fixed layer mercury from a glass column with approximately 60 g of the sample. To evaluate the mechanism that controls a mercury adsorption, from the interpretation of the equilibrium data, models of Langmuir and Freundlich were used. The Freundlich model, R<sup>2</sup> equals 0.9978, showed the best result. The tests demonstrated the efficacy of palygorskite to adsorb mercury in aqueous effluents attesting its use for the removal of this metal.

**Key words:** Palygorskite, adsorption, organophilization.

## 1. Introdução

A poluição de rios e lagos é um problema crescente que atinge seriamente a população mundial. Os metais pesados normalmente são descartados de forma equivocada em leitos hídricos gerando problemas ambientais e à saúde humana. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de remover estes metais em efluentes aquosos com o uso de argilominerais (SIMÕES *et al.*, 2016). O mercúrio é um metal tóxico para a saúde humana, sendo utilizado em muitos garimpos de ouro, estando associado à contaminação de rios e se distingue de outros poluentes principalmente por não ser biodegradável e, pelo grande impacto ambiental, econômico e de saúde pública.

A contaminação de solos e rios, por herbicidas e pesticidas, também é outro fator preocupante para o meio ambiente. O crescente uso de agrotóxicos para otimização e aumento da produção agrícola vem gerando problemas ambientais e à saúde humana. O glifosato é comumente usado como princípio ativo dos herbicidas sendo considerado um composto organofosfato de forma aniônica em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002). Uma forma que vem sendo estudada para a retirada desse composto em meios aquosos é a modificação de argilominerais, tais como a palygorskita que passa por um processo de organofilização aonde muda sua carga superficial de negativa para positiva se transformando em um bom adsorvedor de compostos aniônicos, tal qual o glifosato (XI *et al.*, 2010).

A palygorskita é um argilomineral que devido a sua alta superfície específica, alta capacidade de troca catiônica e hábito fibroso, têm uma gama de aplicações industriais e ambientais principalmente na área de adsorção devido a sua alta capacidade de sorção (MURRAY, 2000). Este mineral é do grupo dos filossicatos do tipo 2:1, apresenta estrutura cristalina porosa e sua fórmula química é dada por (Mg,Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH).4H<sub>2</sub>O (GUGGENHEIM E KREKELER, 2011).

A fim de determinar os parâmetros de adsorção, são feitos estudos de equilíbrio de adsorção que são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos. O estudo de equilíbrio pode ser descrito por modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

## 2. Objetivos

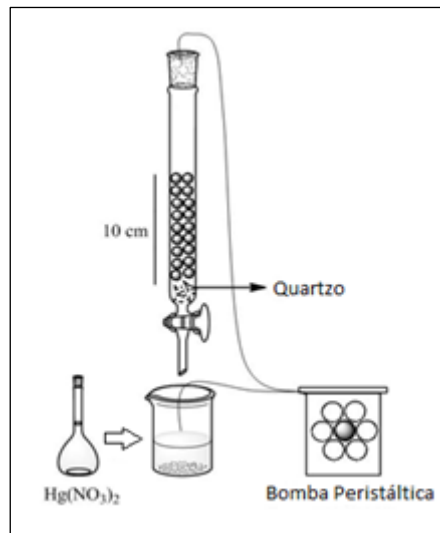
O trabalho teve como objetivo principal a aplicação da palygorskita, de Guadalupe (PI) para adsorção de herbicida comercial em efluentes aquosos e o estudo do equilíbrio das isotermas do processo de adsorção de mercúrio. Como objetivos secundários o beneficiamento e a organofilização das amostras de palygorskita.

## 3. Material e Métodos

Foram coletadas duas amostras de palygorskita da região de Guadalupe (PI), uma na Mina Velha que foi utilizada para organofilização e posterior adsorção de herbicidas (Paly 1) e uma na Mina Coimbra, utilizada para adsorção de mercúrio e estudo de equilíbrio (Paly 2). Ambas as amostras foram submetidas a processos de beneficiamento através de classificação granulométrica e separação magnética e posteriormente caracterização mineralógica por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétrica e termodiferencial (DTA-TG), fluorescência de raios X (FRX), 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  $\mu\text{m}$ , 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, 1 g de amostra, concentrações entre 8,9 a 47,9 ppm e pH entre 5,5 a 6,5. O tempo de agitação ficou entre 1 a 4 h. A concentração de glifosato foi determinada por ICP-OES por meio da quantificação de fósforo.

A amostra Paly 2, abaixo de 44  $\mu\text{m}$  foi pelotizada com 10% de WAX e 20% de Cimento Portland. As pelotas foram secas em estufa à 35°C por 24 horas. Para os estudos foram utilizadas pelotas de faixa granulométrica variando de 2,8 a 4,75 mm. A palygorskita pelotizada foi disposta em coluna fixa de filtração de 125 ml com 60 g de amostra, alcançando 10 cm de altura com base preenchida com grãos de quartzo (figura 1). A percolação realizada com 200 ml de solução  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  com concentração de 1 ppm, que circulou através de uma coluna com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão 2,4 litros por hora. O mecanismo de controle do processo adsorptivo foi realizado com 180 ml de solução nas mesmas condições, com concentrações de 50, 100, 300, 400, 600, 800, 1000 e 2000 ppm de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . As alíquotas foram analisadas por Espectroscopia de absorção atômica.

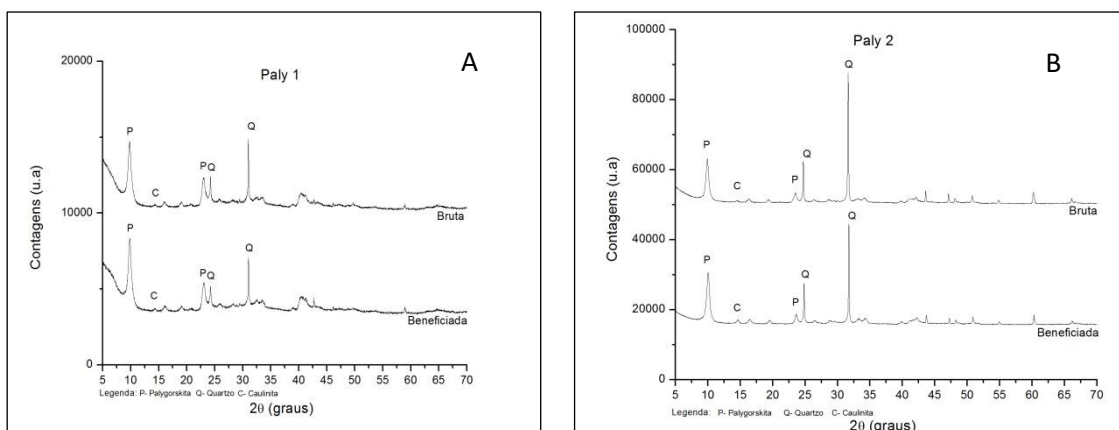


**Figura 2.** Esquema da análise da adsorção de mercúrio pela palygorskita pelotizada.

#### 4. Resultados e Discussão

Nota-se através do DRX, das amostras brutas e beneficiadas, (figura 2) que houve um aumento da concentração de palygorskita (mineral de interesse) e decréscimo de quartzo (principal impureza) tanto para a amostra Paly 1 quanto para a Paly 2. 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. As imagens obtidas no MEV mostraram que apesar do processo de beneficiamento, a estrutura fibrosa da palygorskita foi preservada, indicando que a mesma manteve suas propriedades adsorativas.

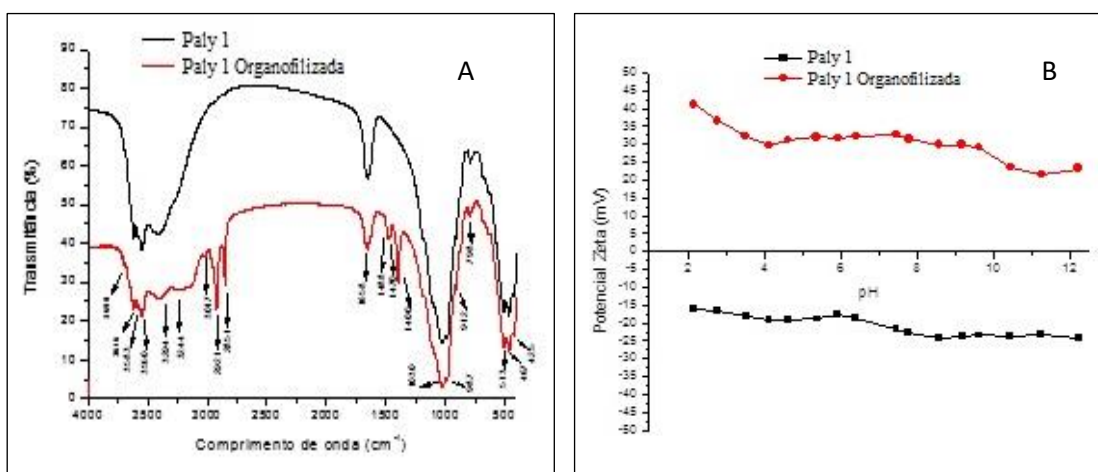
Os resultados de FTIR e PZ (figura 3) confirmaram que a amostra Paly 1 foi organofilizada. O espectro do FTIR mostrou o aparecimento de três bandas características do CTAB indicando a organofilização da amostra. Na análise de PZ observou-se a modificação da carga superficial da palygorskita, aonde através da adição de CTAB a carga que era negativa passou a ser positiva.



**Figura 2.** Difratogramas de raios X das amostras de Paly 1 (2a) e Paly 2 (2b).

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

Amostra	Óxidos(%)											CTC (meq/100g)
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> 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



**Figura 3.** Espectros de FTIR (3a) e curvas de potencial Zeta (mV) da amostra Paly 1 (3b).

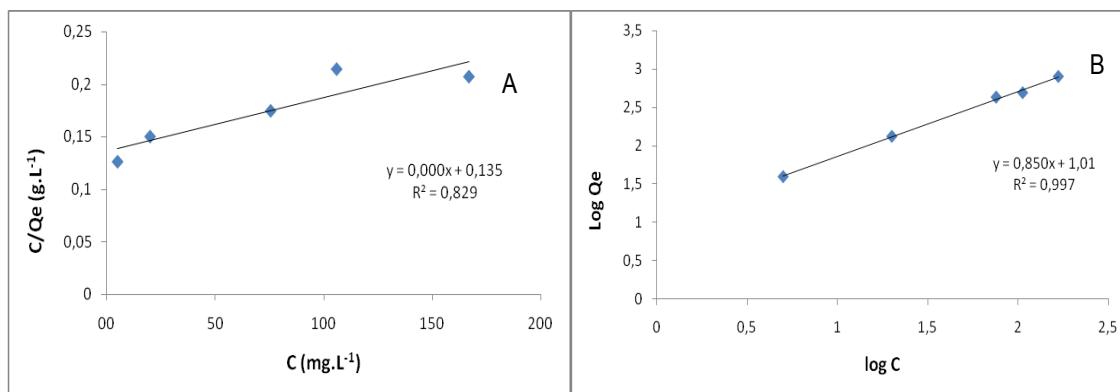
Os resultados do ensaio de adsorção do herbicida, pela Paly 1 organofilizada, estão dispostos na Tabela 2. Observa-se que ocorreu a adsorção de mais de 90% do herbicida em todos os experimentos. Nos experimentos 1 a 3 foram utilizadas concentrações diferentes e tempo de 4 h. Nota-se que com o aumento da concentração houve uma diminuição na percentagem adsorvida, indicando que uma concentração maior acarreta em menor adsorção.

Nos experimentos 4 a 6 utilizou-se a mesma concentração e intervalos de tempo de 1 a 4 h. Nota-se através dos resultados obtidos que o tempo de 1 h é o necessário para adsorver mais de 90 % do herbicida, sendo considerado o tempo ideal, pois após esse tempo não há aumento significativo da adsorção.

**Tabela 2.** Resultados da adsorção de glifosato pela Paly 1 organofilizada.

Experimento	Massa (g)	Concentração (ppm)	Volume de efluente (mL)	Tempo (h)	pH <sub>inicial</sub>	% de adsorção
1	1	8,9	20	4	6,39	99,9
2	1	27,6	20	4	5,80	96,6
3	1	47,9	20	4	5,48	90,2
4	1	47,9	20	1	6,54	91,6
5	1	47,9	20	2,5	6,61	92,7
6	1	47,9	20	4	6,46	92,3

Os ensaios para o estudo de equilíbrio de adsorção representado pelas equações de Langmuir e Freundlich mostram os perfis das isotermas de adsorção, na amostra Paly 2 (Figura 4). Através dos seus fatores de correlação, notou-se que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais da amostra, na adsorção de mercúrio.



**Figura 4.** Isotermas de adsorção aplicada ao modelo não linear de Langmuir (4a) e Freundlich (4b).

A tabela 5 contém os parâmetros das equações de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_{máx}$ ) calculada para monocamada foi de 2000 mg de  $Hg^{+2}$  por grama de palygorskita. A partir do modelo de Freundlich foi obtido a constante de adsorção (KF) com valor de 10,2329 e de N com valor 1,176, indicando que o processo adsorptivo do metal pelo argilomineral ocorre de forma satisfatória. Valores de N entre 1 e 10 sugerem uma adsorção favorável dos íons sobre a superfície dos adsorventes e indica presença de sítios altamente enérgicos (WITEK-KROWIAK *et al.*, 2011).

**Tabela 3.** Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos resultados experimentais.

Langmuir	KL	0,003679
	Qm	2000
	R <sup>2</sup>	0,8290
Freundlich	KF	10,2329
	N	1,176
	R <sup>2</sup>	0,9978

## 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 indicaram que a amostra Paly 1 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<sup>-1</sup> que são características de deformações de carbono secundário. Os experimentos na adsorção de glifosato em herbicida comercial indicaram que mais de 90% foi adsorvido e que o tempo 1 h de agitação foi o suficiente para uma eficaz remoção do herbicida em efluentes aquosos. Com os resultados obtidos, o argilomineral palygorskita pôde então ser considerado um excelente adsorvedor de glifosato.

O modelo da isoterma de Freundlich demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados, na amostra Paly 2, obtidos no processo de adsorção em coluna, uma vez que, o valor de R<sup>2</sup> foi superior ao obtido no modelo de Langmuir, 0,9978 e 0,8290 respectivamente. Neste modelo, KF foi de 10,2329 e N 1,176, indicando sítios enérgicos e adsorção favorável. A superfície do adsorvente é heterogênea e a adsorção ocorre em multicamadas.

## 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

- GUGGENHEIM, S; KREKELER, M. P. S. 2011. **The structures and microtextures of palygorskite – sepiolite group minerals**. In Galán, E., Singer, A. Developments in Clay Science - Volume 3. Developments in Palygorskite – Sepiolite Research. 3-32.
- JUNIOR, O. P. de A.; SANTOS, T. C. R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, No. 4, p.589-593, 2002.
- 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).
- MURRAY, H.H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review**. Appl. Clay Sci., 17, 207-221, 2000.
- 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.
- 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.
- WITEK-KROWIAL, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. 2011 Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shells a low-cost biosorbent, *Desalination* 265 (1-3): 126-134.