

# **BENEFICIAMENTO E CARCTERIZAÇÃO DE PLYGORSKITA PARA ORGANOFILIZAÇÃO COM BIOMOLÉCULAS**

## **PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF PLYGORSKITE FOR ORGANOPHILIZATION WITH BIOMOLECULES)**

**Priscilla Mendes de Souza Oliveira Ventura**

Aluno de Graduação do curso de Química Licenciatura, 3º período

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC/CETEM: junho de 2023 a julho de 2023

primendes\_music@hotmail.com

**Larissa Oliveira Alexandre**

Orientador, Química Industrial

larissa1alexandre@eq.ufjf.br

**Luiz Carlos Bertolino**

Coorientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Palygorskita é um argilomineral, com elevada área superficial e capacidade de troca catiônica, suas aplicações são amplas devido sua capacidade de adsorção. As possibilidades de substituição dos íons bi e trivalentes em sua estrutura cristalina conferem uma carga superficial negativa, a organofilização é realizada através da intercalação de moléculas orgânicas entre as camadas das argilas, aumentando a distância entre elas e tornando-as mais compatíveis com compostos orgânicos. Esse trabalho tem como objetivo realizar o beneficiamento e o estudo de caracterização da amostra de palygorskita originária da região de Guadalupe - Piauí, para realizar a organofilização com biomoléculas para adsorção de contaminantes ambientais.

**Palavras-chave:** palygorskita, adsorção, organofilização.

### **ABSTRACT**

Palygorskite is a clay mineral with high surface area and cation exchange capacity. Its applications are broad due to its adsorption capacity. The possibilities of substituting bi- and trivalent ions in its crystalline structure confer a negative surface charge. Organophilization is carried out through the intercalation of organic molecules between the clay layers, increasing the distance between them and making them more compatible with organic compounds. This work aims to perform the beneficiation and characterization study of the palygorskite sample from the Guadalupe region - Piauí, to perform organophilization with biomolecules for the adsorption of environmental contaminants.

**Keywords:** palygorskite, adsorption, organophilization.

## 1. INTRODUÇÃO

Os argilominerais pertencem a família dos filossilicatos e podem possuir em sua estrutura átomos de Al, Fe, e Mg hidratados. Essas estruturas, em sua maioria, formam camadas cristalinas, formadas por folhas tetraedros SiO<sub>4</sub>, condensados com folhas octaédricas de hidróxido de metais tri e divalentes. A classificação dos argilominerarias é realizada conforme as folhas se rearranjam no espaço podendo ser do tipo 1:1 (T-O), uma folha octaédrica para uma folha tetraédrica ou do tipo 2:1(T-O-T), quando existem duas folhas tetraédricas ensanduichando a folha octaédrica (BRINDLEY e BROWN, 1984; GUGGENHEIM et al., 2006; COELHO et al., 2007).

A palygorskita (Mg,Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH).4(H<sub>2</sub>O) é um filossilicato, fibroso do tipo 2:1, com carga superficial negativa (GALAN, 1996; HADEN; SCHWINT, 1967). Se comparada a outros tipos de argilas industriais como caulinita ou a montmorillonita, por exemplo, a palygorskita apresenta microporos e canais em sua estrutura, natureza alongada das partículas e a sua granulometria é fina, conferindo a este argilomineral uma elevada área superficial, que associada à alta capacidade de troca catiônica, conferem à palygorskita grande importância comercial (GALAN; SINGER, 2011).

O processo de organofilização é realizado nos argilominerais para realizar a troca da carga superficial de negativa para positiva, essa modificação é realizada para melhorar as propriedades das argilas, tornando-as mais adequadas para determinadas aplicações em diversas indústrias. A utilização de argilominerais organofilizados é comum em várias áreas, incluindo a indústria de plásticos, óleo e gás, tintas, cosméticos, farmacêutica, agricultura, tratamento de água, entre outras (SIMÕES, 2017; LUZ e ALMEIDA, 2008; ZHUANG et al., 2017).

## 2. OBJETIVO

O objetivo do estudo é realizar o beneficiamento e a caracterização mineralógica de uma amostra de palygorskita da região de Guadalupe – PI, garantindo que a mesma se encontra dentro das especificações mineralógicas encontradas na literatura e assim prepará-las para organofilização com biomoléculas, visando um processo amigável ecologicamente.

## 3. METODOLOGIA

A amostra utilizada nesse trabalho pertence ao banco de minerais do Laboratório de Argilas Aplicadas do CETEM, e foi coletada na região de Guadalupe no estado do Piauí. Como primeira etapa a amostra passou por uma classificação granulométrica a úmido, utilizando um peneirador vibratório, equipado com um conjunto de peneiras. A fração de interesse é abaixo de 44µm, pois é onde existe a maior concentração da palygorskita, a fração retida na peneira de 20 µm (>635 mesh) foi moída um moinho de barras a úmido, contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro e novamente passada nas peneiras, esse processo foi realizado para verificar a viabilidade dessa segunda fração da amostra no processo de adsorção de biomoléculas. A fração que possui granulometria abaixo de 20 µm na amostra bruta representava 30% do peso total da amostra (PAIVA, 2008).

As duas frações foram filtradas em filtro prensa e a torta seca em estufa, 60°C, após secas as amostras foram desagregadas e encaminhadas para as etapas de caracterização mineralógica visando determinar a composição de cada fração ao final do beneficiamento, para verificar que as frações de granulometria menor que 20 µm (DM e SM) possuem concentração suficiente de palygorskita mineral de interesse para dar continuidade no processo de organofilização. As técnicas utilizadas para caracterizar as amostras foram difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) através do método de azul de metileno.

A determinação da composição química das amostras foi realizada por meio de fluorescência de raios X, em espectrômetro do modelo AXIOS MAX- Panalytical. Os ensaios de perda por calcinação (PPC) foram realizados no TGA-701 da LECO, utilizando 1,0 g de amostra, os

ensaios tiveram duração média de 1h30min, com temperatura de 25° - 1000°C. Para os ensaios de FRX a amostra foi seca em estufa a 100 °C durante 24h em seguida foi transferida para um dessecador. Posteriormente, a amostra foi fundida com tetraborato de lítio (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) a 1150°C na proporção de 1:10 em máquina de fusão EAGON 2 da PANalytical, utilizando iodeto de lítio (LiI) como desmoldante (0,1 g).

Os difratogramas de raios X, foram obtidos pelo método do pó, em equipamento Bruker-D8, com as seguintes condições operacionais, radiação Cu K $\alpha$  (40kV/ 25mA), com passo de 0,01° 2 $\theta$ , tempo de contagem de 92 segundos por passo com detector linear sensível à posição, coletados de 5 a 80° 2 teta. A interpretação qualitativa dos difratogramas foi realizada por meio de comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014) em software Bruker Diffrac.EVA.

A identificação da morfologia das amostras foi feita por Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG) Zeiss Sigma 300 VP equipado com detectores de elétrons retro espalhados, acoplado a um espectroscópio de fluorescência de raios X (EDS) dispersivo em energia Bruker Quantax com dois Bruker Detectores de desvio de silício XFlash 6|60. Para tal análise, as amostras foram fixadas em fita de carbono e posteriormente recobertas com prata em metalizador e evaporizador BAL-TEC modelo SDC 050, durante 250 segundos.

A capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras foi determinada pelo método de azul de metileno que está de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM C837-09, 2009). Para tal análise foi preparado uma solução de azul de metileno 0,01 mol L<sup>-1</sup>, na qual foi pesado 0,8 g (0,01 mol ou 0,01 meq) do sal azul de metileno (pureza  $\geq$  95%, Fluka, Sigma-Aldrich), dissolvidos com água ultra pura e avolumada para balão volumétrico de 250 mL. Para os ensaios foi pesado aproximadamente 5,00 g de amostra, que foi colocada em estufa a 60 °C durante 24h, após a secagem as amostras foram resfriadas em dessecador. Em seguida 2,00g de amostra foram pesados e transferidos para um bécher com 30 mL de água ultra pura e teve o pH ajustado entre 2,0 – 3,0 com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão então foi mantida em agitação magnética por 10 minutos, para a homogeneização. A titulação de azul de metileno foi realizada com o auxílio de uma bureta de 50,00 mL. Inicialmente 5,00 mL da solução foram transferidas para a suspensão, sendo mantida a agitação magnética durante 5,0 min após cada adição. Com uma pipeta pasteur uma gota da suspensão foi pingada em papel filtro (80 g m<sup>-2</sup>). As adições foram feitas de maneira sucessivas até ser observado o início da formação do alo azul ao redor da gota pingada, nesse ponto os volumes adicionados passaram a ser de 1,00 mL, e o tempo de espera aumentado para 10 min, até a observação da formação do alo por completo.

A capacidade de troca catiônica foi então calculada pela Equação 1, na qual determina-se o índice de azul de metileno (IAM) que é correspondente a capacidade de troca catiônica em meq 100 g<sup>-1</sup>.

$$IAM = \frac{E \times V}{M} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

E: miliequivalentes de azul de metileno por mililitros (0,01 meq mL<sup>-1</sup>)

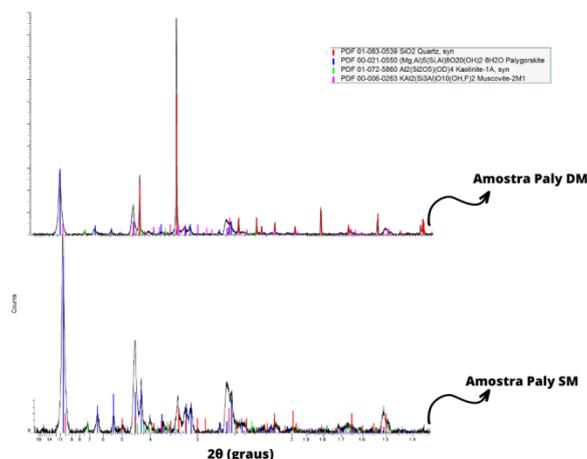
V: volume de azul de metileno titulado (mL)

M: Massa de amostra (2,00g).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das amostras de palygorskita < 20 $\mu$ m, sem moer (Paly SM) e a fração depois de moer (Paly-DM) são apresentados na Figura 1. A amostra de palygorskita DM indica a presença das fases cristalinas palygorskita, associada ao quartzo, a muscovita e ao argilomineral caulinita. Composição mineralógica essa que se assemelha a de outras amostras de palygorskita da mesma região e encontradas na literatura (BERTOLINO et al., 2019). Já a fração da amostra

que não passou pelo processo de moagem, como esperado apresenta uma maior concentração de palygorskita, a concentração de caulinita é baixa bem como a concentração de muscovita e a grande vantagem dessa fração em relação à outra é a ausência de quartzo conferindo assim maior capacidade adsortiva a palygorskita.



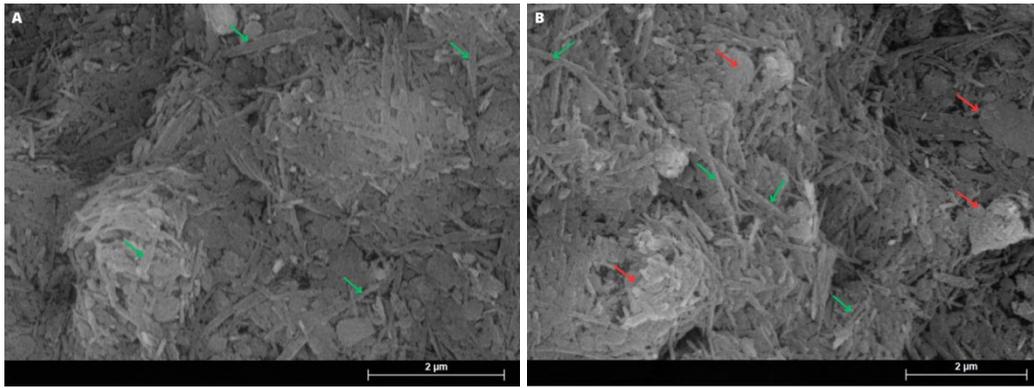
**Figura 1:** Difratoograma de Raios X, Cu K $\alpha$ , da amostra de palygorskita sem moer (SM) e depois de moer (DM).

De acordo com os resultados das análises químicas apresentados na Tabela 1, a composição química encontrada é coerente aos elementos constituintes das fases minerais determinadas pelo DRX, uma vez que, a amostra é majoritariamente formada por óxido de silício, de alumínio e de magnésio, devido a presença dos minerais palygorskita  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_4 \cdot 4(H_2O)$ , caulinita  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  e quartzo  $SiO_2$ . O teor de ferro pode ser justificado pelas substituições isomórficas dos cátions  $Si^{4+}$  por  $Fe^{3+}$ . Os teores dos óxidos de  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  referem-se aos cátions trocáveis que podem estar presentes nos canais do argilomineral palygorskita e o teor de óxido de  $Ti^{4+}$  é uma impureza na amostra (WANG e WANG 2019; SOUSA et al., 2019).

**Tabela 1:** Composição química elementar em óxido (% m/m) das amostras de palygorskita.

Amostras	Analitos (%)															
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PPC
Paly SM	6,0	15	56,6	<0,1	2,6	0,16	0,71	<0,1	<0,1	9,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	9,1
Paly DM	4,7	12,2	64,2	<0,1	2,1	0,14	0,65	0,26	0,13	8,4	0,14	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,8

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para determinar a morfologia e textura das amostras. A Figura 2 apresenta as imagens obtidas da amostra de palygorskita < 20 $\mu$ m. Em A é possível observar que a fração que não passou pela etapa de moagem apresenta cristais mais alongados com aspecto fibroso característicos da palygorskita (WENG et al., 2018). A amostra moída apresenta além da caulinita e muscovita, o quartzo, logo as imagens dessa fração possui uma quantidade menor de cristais característicos de palygorskita (setas verdes) e apresenta mais grãos amorfos (setas vermelhas) que corroboram com o resultado obtido no DRX.



**Figura 2:** Imagens obtidas pelo MEV das amostras de palygorskita – Paly SM (A) e Paly DM (B)

Os valores de capacidade de troca catiônica determinada para as amostras de Paly SM e Paly DM foram de 26,5 e 21 meq 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores estão de acordo com amostras já caracterizadas na literatura e dentro da faixa, 20 – 50 meq 100 g<sup>-1</sup>, prevista pela literatura.

**Tabela 2:** Resultado das análises da capacidade de troca catiônica da palygorskita < 20µm.

Amostra	Volume de azul de metileno (mL)	Capacidade de troca catiônica (meq 100g <sup>-1</sup> )
Paly SM	53,0	26,5
Paly DM	42,0	21,0

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que ambas as amostras possuem grãos fibrosos característicos de palygorskita, observado pelo MEV. A amostra Paly DM por ser uma fração da amostra bruta que ficou inicialmente retida na peneira de 20 µm apresenta quartzo em sua composição bem como outras impurezas como cromo e manganês. A capacidade de troca catiônica aponta que ainda que a amostra contenha impurezas ela está dentro das especificações mineralógicas indicando que é possível sua utilização nos ensaios de organofilização que serão realizados utilizando biomoléculas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter concedido essa oportunidade, a minha família por toda ajuda e apoio, a minha professora Fernanda Arruda que teve papel fundamental para meu ingresso a esse projeto, a minha coordenadora pedagógica Larissa Oliveira Alexandre por me conceder essa oportunidade de aprender ao seu lado e a paciência que comigo durante todo o período, ao professor Luiz Carlos Bertolino e todos os companheiros e conheci e reencontrei no COAMI / CETEM. Agradeço também ao CNPq pela bolsa de iniciação científica que contribuiu muito para meu aprendizado e crescimento profissional.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM C 837: Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 2009.

BAILEY, S.W. Structures of layer silicates: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Londres: Brindley GW & Brown G ed, p. 1-123, 1980.

BERTOLINO, L.C. et al. Otimização do processo de organofilização da palygorskita (PI/Brasil) visando a remoção de agrotóxico em efluente aquoso sintético. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, 2019.

GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. Clay Minerals. vol. 31, p. 443-453, 1996.

GALAN E., POZO M. 2011. Palygorskite and Sepiolite deposits in Continental Environments: Description, genetic patterns and sedimentary settings. In: Galán E. & Singer A. (eds): Developments in Clay Science, vol. 3, 125-173p.

LUZ, A.B. DA; ALMEIDA; S.L.M. DE. CAPÍTULO 9: Argila/ Atapulgita E Sepiolita Rochas e Minerais Industriais, Usos E Especificações. Editores: Adão B. Luz E Fernando F. Lind, 1 Edição, Rio De Janeiro, p. 201, 2008.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Organoclays: Properties, Preparation And Applications. Applied Clay Science 2008 42 (1-2); 8-24.

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," Minerals, Metals and Materials Series, vol. Part F7, Springer International Publishing, pp. 261.

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