

# PRODUÇÃO DE Palygorskita para Adsorção de Herbicida em Meio Aquoso

**Patrícia Viana Rodrigues**

Aluno de Graduação da Química 8º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM : Agosto de 2015 a julho de 2016,

[pviana@cetem.gov.br](mailto:pviana@cetem.gov.br)

**Allegra Viviane Yallouz**

Orientadora, Farmacêutica, D.Sc.

[ayallouz@cetem.gov.br](mailto:ayallouz@cetem.gov.br)

**Luiz Carlos Bertolino**

Coorientador, Geólogo, D.Sc.

[lcbertolino@cetem.gov.br](mailto:lcbertolino@cetem.gov.br)

## Resumo

A palygorskita é um argilomineral que apresenta carga superficial negativa e caráter hidrofílico. Estudos recentes indicam que para palygorskita ser capaz de adsorver herbicida orgânico e aniônico em meio aquoso é necessário mudar seu caráter para hidrofóbico e carga superficial para positiva por meio da organofilização (XI *et al.*, 2010). Esse trabalho teve como objetivo beneficiamento e caracterização da palygorskita da região de Guapalupe (PI) para organofilização pela adição de sal de amônio quartenário, brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), com diferentes concentrações. As amostras foram caracterizadas pelos métodos de difratometria de raios X, fluorescência de raios X, análises termodiferencial e termogravimétrica, determinação da capacidade de troca catiônica, espectrofotometria de infravermelho com transformada de fourier, microscopia eletrônica de varredura e potencial zeta. Os resultados indicaram que após classificação granulométrica e separação magnética houve concentração da palygorskita na fração menor que 20 µm. Após organofilização observou-se no espectro de FTIR bandas de absorção características da ligação (R)-CH<sub>2</sub>-(R), onde R = grupamento hidrocarboneto em todas as amostras, total mudança de carga superficial na faixa de pH analisada para as duas amostras tratadas com maior concentração de CTAB e o difratograma de raios X indicou que não houve aumento do espaço interlamelar da palygorskita. Concluiu-se que as amostras organofilizadas que apresentam carga superficial positiva em toda faixa de pH estudada são as mais indicadas para adsorver herbicida orgânico e aniônico em meio aquoso.

**Palavras chave:** palygorskita, organofilização, herbicida.

## PRODUCTION OF Palygorskite for Adsorption of Herbicide in Aqueous Medium

### Abstract

Palygorskite is a clay mineral that has negative surface charge and hydrophilic character. Recent studies indicate that for palygorskite be able to adsorb organic and anionic herbicide in aqueous medium it is necessary to change its character to hydrophobic and its surface charge to positive by organophilization (XI *et al.*, 2010).

The present study was aimed to characterization and beneficiation of palygorskite of Guadalupe (PI) for organophilization by addition of quaternary ammonium salt, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) with different concentrations. The characterization of materials was done by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermogravimetric analysis, cation exchange capacity, fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and zeta potential. The results indicated that after granulometric classification and magnetic separation there was concentration of palygorskite in the fraction less than 20  $\mu\text{m}$ . After organophilization it was observed in FTIR spectra absorption bands characteristics of (R)-CH<sub>2</sub>-(R) bond, where R = hydrocarbon group in all samples, the total change in surface charge in pH range analyzed for both samples treated with higher concentration of CTAB and the diffractogram indicated that there was no increase in the interlamellar space of palygorskite. Thus, it was concluded that organophilization samples showing positive surface charge in all pH range analyzed are the most suitable to adsorb organic and anionic herbicide in aqueous medium.

**Keywords:** palygorskite, organophilization, herbicide

## 1. INTRODUÇÃO

A palygorskita é um argilomineral com fórmula de célula unitária  $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , na qual o  $\text{Mg}^{+2}$  pode ser substituído isomorficamente pelo  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$  o que contribui para a sua carga superficial negativa. Apresenta estrutura cristalina em canal aberto, formando cristais alongados e aspecto fibroso. A palygorskita possui alta capacidade de troca catiônica e grande área superficial o que contribui para a sua aplicação como agente descorantes, fluido de perfuração e adsorvedor de herbicidas, entre outros (LUZ e ALMEIDA, 2005).

Os herbicidas são usados para controle de praga na agricultura. Seu uso causa poluição do meio aquático, terrestre e atmosférico. A palygorskita pode ser usada para remover herbicidas orgânicos e aniônicos em meio aquoso através da adsorção (XI *et al.*, 2010). Para isso é necessário organofilizar esse argilomineral com surfactante catiônico, geralmente, sal de amônio quartenário para torna-lo hidrofóbico e com carga superficial positiva.

## 2. OBJETIVOS

O estudo visou o beneficiamento e caracterização mineralógica da palygorskita da região de Guadalupe-PI para posterior organofilização a fim de adsorver herbicida orgânico e aniônico de água de reuso.

## 3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita coletada na Mina Velha na região de Guadalupe (PI) passou pelo processo de beneficiamento e caracterização mineralógica no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). A amostra bruta (Paly\_bruta) foi cominuída em britador de mandíbula. Depois foi feita a pilha de homogeneização e retirou-se alíquota de aproximadamente 1kg. Em seguida, foi formada a polpa e encaminhada para moagem em moinho de barra. Após a moagem a amostra foi classificada nas peneiras de abertura 212, 150, 106, 75, 53, 45e 37  $\mu\text{m}$ . A fração abaixo de 37  $\mu\text{m}$  (Paly\_37) foi submetida à

separação magnética no equipamento BOXMAG RAPID em campo de 15 kGauss. A parte não magnética (Paly\_37NM) foi classificada granulometricamente em peneira de 20  $\mu\text{m}$ .

As amostras foram caracterizadas pelos métodos de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análises termodiferencial e termogravimétrica (DTA-TG), determinação de capacidade de troca catiônica (CTC), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (IV-FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e potencial zeta (PZ).

O equipamento utilizado para DRX foi o Bruker-AXS D4 Endeavour com radiação  $\text{CoK}\alpha$ . A análise de FRX foi feita no espectrômetro de fluorescência de raios X por comprimento de onda, modelo Axios Max – Panalytical. A análise com MEV foi realizada em um equipamento MEV FEI Quanta 400 associado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X. Na análise TG/DTA utilizou-se o equipamento Mettler Toledo modelo TGA/DSC 1 STAR<sup>e</sup> System. O PZ foi determinado no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. A análise IV-FTIR foi realizada no equipamento Nicolet6700-FTIR em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e utilizando pastilha de KBr. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método de azul de metileno de acordo com a norma ASTM-837-09.

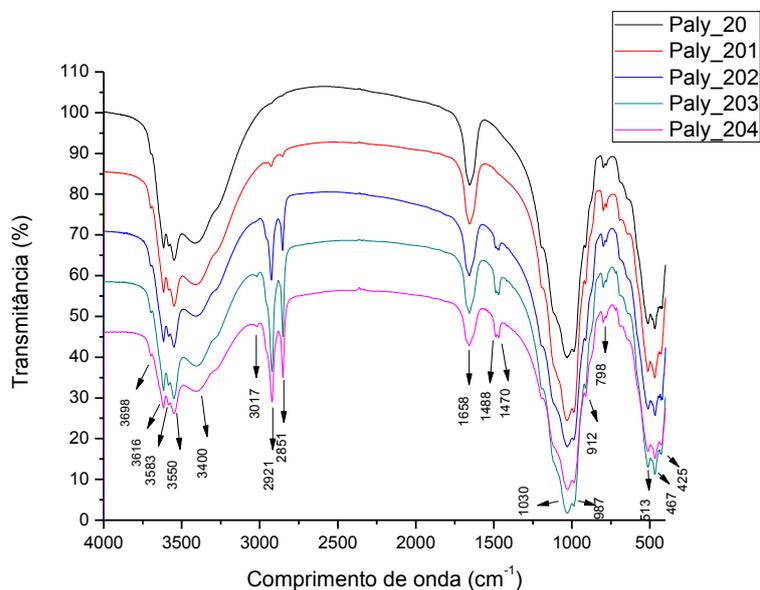
A Paly\_20 foi organofilizada com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Primeiro, adicionou-se 5 g de Paly\_20 em 500 mL de água deionizada e encaminhou para o ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, transferiu-se o CTAB, levou o pH para 8 e deixou no ultrassom por 3 horas. Após isso, realizou-se lavagem do sólido com água deionizada em centrífuga, segundo descrito por Middea (2014). As concentrações de CTAB utilizadas foram 0,01% (Paly\_201), 0,1% (Paly\_202), 1% (Paly\_203) e 1,5% (Paly\_204). As amostras obtidas após organofilização foram caracterizadas pelos métodos DRX, IV-FTIR e PZ.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A composição química elementar das amostras após classificação granulométrica e separação magnética mostrou diminuição no teor de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o que indica que houve redução de impurezas como o quartzo e goethita, quando comparado a Paly\_bruta com a Paly\_20. Os difratogramas corroboraram com esses resultados e apontou presença de palygorskita, quartzo, goethita e caulinita na Paly\_bruta. A análise térmica apontou três patamares de perda de massa. O primeiro referente à desidroxilação da água de umidade, o segundo desidroxilação da água zeolítica dos canais da palygorskita que interage com a  $\text{H}_2\text{O}$  coordenada e a folha tetraédrica e o terceiro referente à água estrutural (água coordenada à cátions da folha octaédrica). Observou-se maior perda de água zeolítica na Paly\_20 o que indica maior concentração de palygorskita nessa granulometria. Os resultados das análises de CTC das amostras Paly\_37NM e Paly\_20 foram 39,5 e 41 meq/100 g que está de acordo com a literatura (LUZ e ALMEIDA, 2005). As análises no MEV indicaram que a estrutura fibrosa da palygorskita foi mantida após beneficiamento, porém observou-se presença de impureza principalmente quartzo.

Nos espectro de FTIR (Figura 1) obervou-se a banda 3616  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento Al-OH (principal pico da palygorskita) (SUÁREZ, ROMERO, 2006). Já a banda 3400  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às moléculas de água de coordenação e água

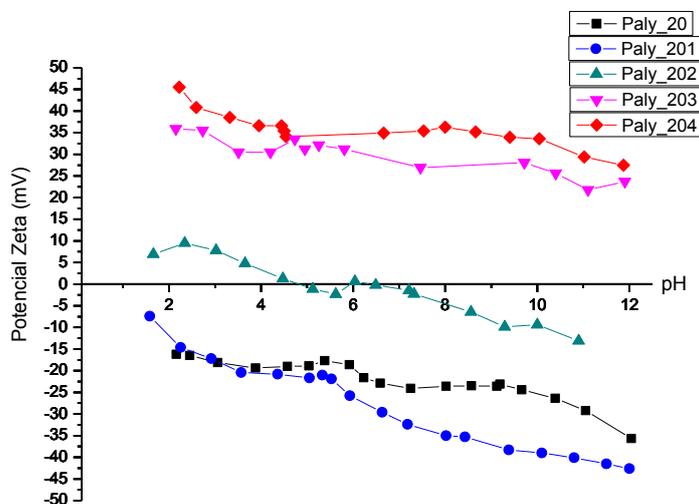
zeolítica (CHENG *et al.*, 2011). Enquanto que o estiramento vibracional Si-O-Si pode ser observado em  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Após a organofilização observou-se o aparecimento das bandas  $2921$ ,  $2851$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  características das deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular (R)-CH<sub>2</sub>-(R), onde R = grupamento hidrocarboneto, respectivamente (SILVERTEIN *et al.*, 1929). Essas bandas indicam a organofilização da palygorskita com CTAB.



**Figura 1: Espectros de IV-FTIR das amostras de palygorskita organofilizadas.**

As cargas superficiais da fração de menor granulometria (Paly\_20) antes e após organofilização foram analisadas pelas curvas de potencial zeta (Figura 2). Observou-se que a Paly\_20 e Paly\_201 apresentam carga superficial negativa. Houve modificação da carga superficial na Paly\_202 que foi positiva entre pH 1 a 6, apresentando caráter anfótero. Nas amostras organofilizadas com maior concentração de CTAB, Paly\_203 e Paly\_204, houve mudança de carga em toda a faixa de pH estudada.

Os difratogramas de raios X não indicaram modificação no espaço interlamelar da palygorskita após organofilização. Isso sugere que os cátions de CTAB foram adsorvidos somente na superfície das fibras do argilomineral.



## **Figura 2: Curvas de potencial zeta em função do pH das amostras de palygorskita organofilizadas.**

### **5. CONCLUSÕES**

A amostra de palygorskita proveniente da região de Guadalupe (PI) após classificação granulométrica e separação magnética apontou aumento do teor de palygorskita e baixa presença de caulinita, goethita e quartzo, sendo a mais indicada para realização de adsorção de herbicida. Nos espectros de IV-FTIR das amostras após organofilização observaram-se as bandas 2925, 2854 e 1469  $\text{cm}^{-1}$  características da deformação axial assimétrica, simétrica e deformação angular (R)-CH<sub>2</sub>-(R), onde R = grupamento hidrocarboneto, respectivamente. Isso sugeriu que a palygorskita foi organofilizada com CTAB. O potencial zeta das amostras tratadas indicou que a Paly\_201 apresenta carga superficial negativa, já a Paly\_202 caráter anfótero enquanto que as Paly\_203 e Paly\_204 apresentam carga superficial positiva. Os difratogramas de raios X não apontaram modificação do espaço interlamear da palygorskita. Esses dados mostraram que as amostras Paly\_203 e Paly\_204 são as mais indicadas para adsorver herbicida orgânico aniônico em meio aquoso por estarem organofilizadas com CTAB e apresentarem carga superficial positiva.

### **6. AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, aos meus orientadores Allegra Viviane Yallouz e Luiz Carlos Bertolino pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Gratifico, também, à estrutura laboratorial oferecida pelo CETEM, aos técnicos e funcionários do SCT por me ajudarem direta ou indiretamente e ao CNPq pela bolsa concedida.

### **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

CHENG, H.; YANG, J.; FROST, R.L.; WU, Z. Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskite. **Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.83, p.518-524, 2011.

LUZ, A.B. da; ALMEIDA; S.L.M. de. Atapulgita e Sepiolita. In: LUZ, A.B. da; LINS, F.F. (Eds.). Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. 1ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2005, p.201-215.

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).

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C; MORRILL, T.C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Cap. 3. 3ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Guanabara Dois S.A., 1979, p.65-140.

SUÁREZ, M.; GÁRCIA-ROMERO, E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. **Applied Clay Science**, v. 31, p.154-163, 2006.

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.