

# ORGANOFILIZAÇÃO DE PLYGORSKITA PARA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM EFLUENTE AQUOSO

## ORGANOFILIZATION OF PLYGORSKITE FOR ADSORPTION OF GLIPHOSATE IN AQUEOUS EFFLUENT

**Patrícia Viana Rodrigues**

Aluna de Química com Atribuição Tecnológica 10º período, UFRJ  
Período de Estágio no CETEM: outubro de 2016 a julho de 2017,  
pviana@cetem.gov.br

**Luiz Carlos Bertolino**

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

**Vitor Schwenck Brandão**

Co-orientador, Geólogo, M.Sc.  
vbrandao@cetem.gov.br

### RESUMO

Palygorskita é um argilomineral formado por silicato de alumínio e magnésio hidratado que apresenta carga superficial negativa. Estudos recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para remoção de glifosato, princípio ativo de herbicidas, em meio aquoso através da adsorção. É necessário organofilizar a palygorskita com surfactante aniônico a fim de mudar a sua carga superficial para positiva e, desse modo, promover a interação com o glifosato. Este trabalho visou a organofilização da palygorskita, oriunda do Piauí, com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) (1:1) para subsequente aplicação em ensaios de adsorção em batelada de solução de glifosato padrão e herbicida comercial em efluente aquoso. Os ensaios de adsorção foram realizados variando-se o tempo de agitação (contato entre a palygorskita com o efluente), concentração inicial, volume de efluente, massa de palygorskita organofilizada e pH. A amostra organofilizada foi caracterizada pelos métodos de espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) e potencial Zeta (PZ). A análise do espectro FTIR da amostra após organofilização apresentou as bandas em 2.921, 2.851 e 1.468  $\text{cm}^{-1}$  características de deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular característica de carbono secundário, respectivamente, o que sugere a organofilização da palygorskita. Observou-se por meio do potencial Zeta a mudança de carga superficial para positiva na palygorskita após adição de CTAB, desse modo, podendo aplicá-la em ensaios de adsorção, nos quais os resultados mais significativos evidenciaram capacidade de cerca de 90% de remoção de glifosato em efluente aquoso.

**Palavras chave:** palygorskita, adsorção, glifosato.

### ABSTRACT

Palygorskite is a hydrated magnesium aluminum silicate claymineral with a negative surface charge. Recent studies indicate that palygorskite can be used for the removal of glyphosate, the active principle of herbicides, in aqueous media through adsorption. It is necessary to organophilize palygorskite with anionic surfactant in order to change its surface charge to positive and thus, enable the interaction with glyphosate. This work aimed the organophilization of palygorskite, from Piauí, benefited with cetyltrimethyl ammonium bromide (1:1) for subsequent application in adsorption tests of standard glyphosate solution and commercial herbicide in aqueous effluent. The adsorption tests were carried out by varying the stirring time (contact between palygorskite and the effluent), concentration and volume of effluent,

palygorskite organophilized mass and pH. The organophilic sample was characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and Zeta potential (PZ) methods. The analysis of the FTIR spectrum of the sample after organophilization showed the 2.921, 2.851 and 1.468  $\text{cm}^{-1}$  bands characteristic of asymmetric, symmetric axial deformations and characteristic angular deformation of secondary carbon, respectively, which suggests the organophilization of palygorskite. It was observed in the result obtained by the Zeta potential the change of surface charge to positive in the palygorskite after addition of CTAB, making possible its application in adsorption tests, in which the most significant results showed capacity of about 90% of removal of glyphosate in aqueous effluent.

**Keywords:** palygorskite, adsorption, glyphosate.

## 1. INTRODUÇÃO

Palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado pertencente ao grupo das hornitas. Sua estrutura cristalina é do tipo 2:1 e é composta por microcanais e cristais alongados com hábito fibroso. O magnésio presente na camada octaédrica pode ser substituído isomorficamente por cátions trocáveis e desse modo, atribuir carga superficial negativa à palygorskita. As características estruturais destacadas explicam a sua alta área superficial (entre 125 e 210  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e capacidade de troca catiônica, as quais favorecem a sua aplicação como adsorvedor de herbicidas (GALAN, 1996).

A partir de 1960, com a Revolução Verde, houve o incentivo ao desenvolvimento de tecnologias voltadas para a otimização da produção agrícola o que promoveu a crescente oferta de alimentos para a sociedade. No entanto, a aplicação de agrotóxicos na agricultura provocou consequências ambientais como a contaminação do solo e dos corpos d'água, como também problemas na saúde humana. Um dos compostos usados como princípio ativo de herbicidas comerciais é o glifosato que é um organofosfato. Este composto é encontrado, predominantemente, na forma aniônica em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002). Um modo de remover este composto de efluente aquoso é utilizando palygorskita modificada com surfactante catiônico, processo chamado de organofilização. Isto é necessário a fim de mudar a carga superficial do argilomineral de negativa para positiva (XI *et al.*, 2010).

## 2. OBJETIVOS

O trabalho visou a organofilização da palygorskita, oriunda da região de Guadalupe (Piauí), a fim de aplicá-la em ensaios de adsorção para remoção de glifosato padrão e herbicida comercial presente em efluentes aquosos.

## 3. METODOLOGIA

A palygorskita previamente beneficiada com granulometria abaixo de 20  $\mu\text{m}$  (Paly\_20) e caracterizada foi organofilizada de acordo com a metodologia realizada por Middea (2014). Primeiro, adicionou-se em um becher 15 g de palygorskita e 1.000 mL de água deionizada dispersas em ultrassom por 1 h. Após este período, transferiu-se 15 g de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), ajustou-se o pH para 8 e manteve-se em ultrassom por 8 h. Por fim, realizou-se a lavagem da amostra com água deionizada e secagem em estufa a, aproximadamente, 55  $^{\circ}\text{C}$ . Obteve-se aproximadamente 15 g de palygorskita organofilizada (Paly\_201) que foi caracterizada por FTIR e medidas de PZ.

O PZ foi determinado no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. A análise de FTIR foi realizada no equipamento Nicolet6700-FTIR em uma faixa de comprimento de onda de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilha de KBr.

A Paly\_201 foi submetida a ensaios de adsorção em batelada com solução de glifosato padrão e herbicida comercial (princípio ativo: glifosato). Nos experimentos com glifosato padrão utilizou-se, 0,1 e 1 g de amostra, 10 e 20 mL de solução, concentração 9,1 e 96 ppm. O tempo de agitação (contato do efluente com a palygorskita) variou entre 1 a 4 h.

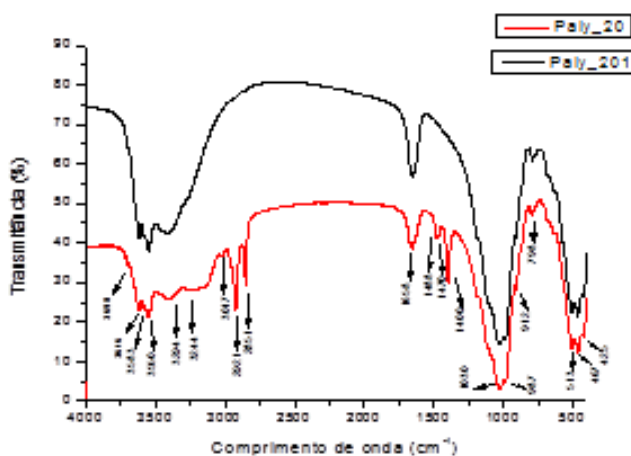
Foram realizados 10 experimentos a fim de avaliar a capacidade adsorptiva da palygorskita, conforme detalhado na Tabela 1. Assim, nos experimentos 1 a 3, a massa de Paly\_201 foi 1 g, a concentração do glifosato padrão foi 9,1 ppm, o volume de efluente 20 mL e o pH próximo a 4,5, com diferentes tempos de agitação, 1, 2,5 e 4 h, respectivamente. As condições dos experimentos 4 a 6 foram as mesmas dos experimentos 1 a 3, mas o pH foi ajustado para 6,5. Os experimentos 7 e 8 foram expostos a mesma massa de Paly\_201 (0,1 g), concentração (9,1 ppm), tempo de agitação (1 h) e pH próximo a 3,5, com diferente volume de efluente, 10 e 20 mL. Já os experimentos 9 e 10 foram realizados com a mesma massa de Paly\_201 (0,1 g), concentração de 96 ppm, tempo de agitação 1 h e pH próximo a 2,5, sendo o volume de efluente 10 e 20 mL, respectivamente.

Nos ensaios de adsorção com herbicida comercial manteve-se 1 g de amostra, volume de solução 20 mL, pH variando de 5,5 a 6,5. A concentração utilizada foi entre 8,9 e 47,9 ppm e o tempo de agitação entre 1 e 4 h. Os experimentos 1 a 3 foram submetidos a 4 h de agitação e apresentaram concentração de 8,9, 27,6 e 47,9 ppm, respectivamente. Nos ensaios de adsorção dos experimentos 4 a 6 manteve-se a concentração de 47,9 ppm e o tempo de agitação foi 1, 2,5 e 4 h, respectivamente.

A concentração de glifosato foi determinada por meio da quantificação de fósforo por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

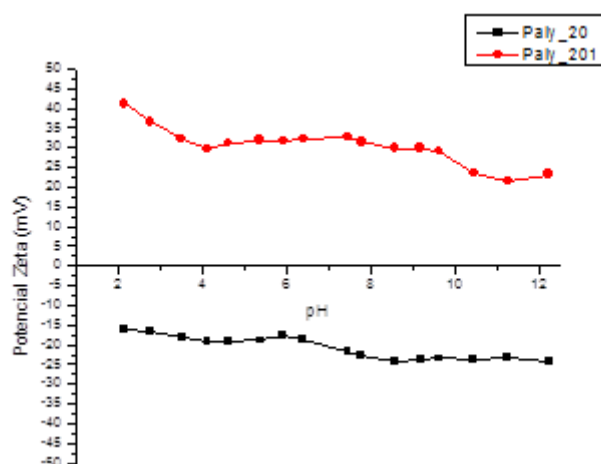
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No espectro de FTIR (Figura 1) da palygorskita após organofilização observou-se o aparecimento de bandas em 2.921, 2.851 e 1.468  $\text{cm}^{-1}$  referentes a deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular de carbono secundário, respectivamente (SILVERTEIN *et al.*, 1929). Essas bandas indicam a organofilização da palygorskita com CTAB.



**Figura 1:** Espectros de FTIR da amostra de palygorskita organofilizada.

As cargas superficiais da amostra de palygorskita organofilizada foram analisadas pela curva de PZ (Figura 2). Observou-se que houve mudança na carga superficial da amostra após adição de CTAB, que antes era negativa, e ficou positiva na faixa de pH estudada (1,5 –12).



**Figura 2:** Curvas de potencial Zeta (mV) em função do pH da amostra de palygorskita antes e após a organofilização.

A análise dos resultados dos ensaios de adsorção com solução de glifosato padrão (Tabela 1) indicou que houve remoção significativa de glifosato do efluente em todos os experimentos, sendo os resultados mais expressivos os dos experimentos 1 a 6, nos quais houve mais de 90% de adsorção. Notou-se que ao comparar os experimentos 1, 2 e 3 no qual o tempo de agitação foi de 1 h ocorreu uma efetiva adsorção de glifosato. A análise dos resultados dos experimentos 7 a 10 inferiu que a diminuição da massa de palygorskita ocasionou a diminuição da capacidade de adsorção da Paly\_201, o mesmo foi observado quando o volume de efluente também foi reduzido (de 20 para 10 mL) uma vez que a concentração permaneceu a mesma.

**Tabela 1:** Condições e resultados da adsorção de solução aquosa de glifosato padrão.

Experimentos	Massa (g)	Concentração inicial (ppm)	Volume de efluente (mL)	Tempo (h)	pH <sub>inicial</sub>	% de adsorção
1	1	9,1	20	1	4,97	99,9
2	1	9,1	20	2,5	4,55	99,9
3	1	9,1	20	4	4,43	99,9
4	1	9,1	20	1	6,56	99,9
5	1	9,1	20	2,5	6,78	99,9
6	1	9,1	20	4	6,33	99,9
7	0,1	9,1	10	1	3,84	67,0
8	0,1	9,1	20	1	3,49	38,5
9	0,1	96	10	1	2,35	15,3
10	0,1	96	20	1	2,62	9,3

No caso dos ensaios de adsorção do herbicida comercial (Tabela 2) pode-se notar, comparando experimentos 4 a 6, que com 1 h de contato da Paly\_201 com o efluente é suficiente para a remoção de mais de 90% de glifosato. Como também, percebe-se que com o aumento da concentração de glifosato na solução houve relativa redução da porcentagem de adsorção (amostras 1, 2 e 3).

**Tabela 2:** Condições e resultados da adsorção de glifosato em herbicida comercial.

Experimentos	Massa (g)	Concentração inicial (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

## 5. CONCLUSÕES

O estudo indicou que a amostra de palygorskita foi organofilizada com CTAB devido ao aparecimento das bandas no espectro de FTIR 2.921, 2.851 e 1.468  $\text{cm}^{-1}$  que são características de deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular de carbono secundário, respectivamente. A análise da curva do potencial Zeta sugeriu que a amostra Paly\_20 após a organofilização apresentou modificação na carga superficial de negativa para positiva na faixa de pH estudada (1,5 a 12). Isto sugere que, a amostra Paly\_201 estava apta para ensaios de adsorção de glifosato em efluente aquoso, nos quais os resultados mais expressivos apresentaram cerca de 90% de adsorção. Os experimentos de adsorção com solução de glifosato padrão indicaram que a diminuição do volume de efluente e da massa de Paly\_201 promoveram a diminuição da capacidade adsorptiva da palygorskita. O tempo de agitação de 1 h foi suficiente para uma efetiva remoção de glifosato com solução padrão e herbicida comercial.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Luiz Carlos Bertolino pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Gratifico, também, à estrutura laboratorial oferecida pelo CETEM, aos técnicos e funcionários do SCT e ao CIEE pela bolsa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, v. 31, p.443-453, 1996.
- JUNIOR, O. P. de A. e SANTOS, T. C. R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, v. 25, n.º. 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).
- 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.
- 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.