

# ESTUDO DO AUMENTO DA ESCALA DE ORGANOFILIZAÇÃO DE PLYGORSKITA PARA POSTERIOR ADSORÇÃO DE AGROTÓXICO

## STUDY OF THE INCREASE OF THE PLYGORSKITE ORGANOPHILIZATION SCALE FOR SUBSEQUENT ADSORPTION OF PESTICIDES

**Tainara Cristina de Assis**

Aluna de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 7º período, UFRJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2018 a julho de 2019  
tainara.deassis@gmail.com

**Luiz Carlos Bertolino**

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

**Patrícia Viana Rodrigues**

Co-orientadora, Química, Mestranda.  
p.vianaa@yahoo.com.br

### RESUMO

O uso de agrotóxicos vem crescendo mundialmente, o Brasil possui grande destaque no setor agrícola e lidera os índices de consumo dessas substâncias, destacando-se o consumo de glifosato. Glifosato, é um herbicida classificado como organofosfato que possui alta solubilidade em água ( $12 \text{ g L}^{-1}$ ) e caráter predominantemente aniônico em meio aquoso. Estudos utilizando argilominerais na adsorção dessa substância aumentou nos últimos anos. A palygorskita é um argilomineral com fórmula  $(\text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em que as substituições isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por íons trivalentes e  $\text{Al}^{3+}$  por cátions divalentes confere a essa uma carga superficial negativa. Para a palygorskita ser aplicada na adsorção de glifosato é necessário submetê-la ao processo de organofilização, que promove a modificação da sua carga superficial, de negativa para positiva, através da substituição dos cátions trocáveis do espaço interlamelares por um sal quaternário de amônio, CTAB, e da adsorção destes na superfície, tornando possível a aplicação da palygorskita em estudos de adsorção de glifosato. Após o estudo do planejamento fatorial  $2^2$  determinou-se que o fator que mais influência na organofilização da amostra é o teor de palygorskita na amostra, ao aumentar a escala de organofilização para escala piloto usando 100g de amostra 100g de CTAB 1L de água e 24 h de contato pode-se observar eu o processo se deu de maneira eficiente, pela presença das bandas de CTAB no IV e pela inversão da carga determinada pelo PZ variando de 40 a 50 mV.

**Palavras chave:** organofilização, palygorskita, carga superficial, adsorção, glifosato.

### ABSTRACT

The use of agrochemicals has been growing worldwide, Brazil has been prominent in the agricultural sector and is leading the indices of consumption of these substances, standing out the consumption of glyphosate. Glyphosate, is an organophosphate herbicide that has high solubility in water ( $12 \text{ g L}^{-1}$ ) and predominantly anionic character in aqueous medium. Studies using clay minerals in the adsorption of this substance have increased in recent years. The palygorskite is a clay-mineral of formula  $(\text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wherein the isomorphic substitutions of  $\text{Si}^{4+}$  by trivalent ions and  $\text{Al}^{3+}$  by divalent cations give it a negative surface charge. For palygorskite to be applied in the adsorption of glyphosate it is necessary to submit it to the organophilization process, which promotes the modification of its surface charge, from negative to positive, by replacing the interchangeable cations of the interlamellar space with a quaternary ammonium salt, CTAB, and the adsorption of these on the surface,

making possible the application of palygorskite in studies of adsorption of glyphosate. After the study of the factorial design 2<sup>2</sup> determined to be the factor that most influence on organophilization sample is palygorskita content of the sample by increasing organophilization scale to pilot scale by using 100g of sample 100g of CTAB 1L of water and 24 h it can be observed that the process occurred efficiently by the presence of the CTAB bands in the IV and by the inversion of the load determined by the PZ varying from 40 to 50 mV.

**Keywords:** organophilization, palygorskite, surface charge, adsorption, glyphosate.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da produção agrícola houve o crescimento da aplicação de substâncias químicas ou biológicas visando à proteção das culturas de pragas e doenças de plantas, os agrotóxicos. O Brasil, por ter grande destaque nesse setor, possui um grande consumo dessas substâncias, segundo Vasconcelos (2018) no ano de 2017 o país consumiu 540 mil toneladas de agrotóxicos, sendo 52% deles destinados às culturas de soja. Dentre os diversos agrotóxicos destaca-se o glifosato, que segundo o IBAMA, foi o mais vendido no Brasil em 2017, representando 173,15 mil toneladas, valor cerca de quatro vezes maior que o segundo colocado no ranking, o 2,4-D.

O glifosato (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P) é o princípio ativo de diversos herbicidas, é classificado como um organofosfato, apresenta massa molar de 169 g mol<sup>-1</sup>, alta solubilidade em água (12 g L<sup>-1</sup>) e quatro sítios ionizáveis, o que lhe confere caráter predominantemente aniônico em solução aquosa. Apesar da baixa toxicidade oral, 4230 mg kg<sup>-1</sup>, estudos recentes indicam que o uso desse herbicida pode estar relacionado com diversos tipos de câncer, deficiências cognitivas, abortos e doenças dermatológicas (VAN BRUGGEN et al., 2018).

O uso de argilominerais na remoção de contaminantes contido em meio aquoso é tema de diversos estudos nos últimos anos. Palygorskita é um argilomineral com fórmula (Mg, Al)<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, com estrutura tipo 2:1, onde uma camada octaédrica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é coordenada por duas camadas tetraédricas de SiO<sub>2</sub>. É possível ocorrer substituições isomórficas, sendo as mais comuns de Si<sup>+4</sup> por cátions trivalentes (Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup>) e de Al<sup>+3</sup> por cátions divalentes (Mg<sup>+2</sup> e Fe<sup>+2</sup>), o que lhe confere uma carga superficial negativa. Apresenta hábito fibroso, elevada área superficial (125 a 210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e capacidade de troca catiônica (30 a 50 meq 100g<sup>-1</sup>), características essas que contribuem para a sua aplicação como agente de sorção. (LUZ e ALMEIRA, 2005).

Para a palygorskita ser usada na remoção de glifosato em efluente aquoso é necessário modificar a sua carga superficial de negativa para positiva uma vez que este herbicida apresenta caráter predominantemente aniônico em meio aquoso. Isso pode ser feito por meio da organofilização que consiste na substituição dos cátions trocáveis do espaço interlamelares da palygorskita por surfactante catiônico ou adsorção destes na superfície, (PAIVA, 2008).

## 2. OBJETIVO

Essa pesquisa consistiu no aumento da escala do processo de organofilização de uma amostra de palygorskita previamente beneficiada e caracterizada, proveniente da região de Guadalupe-PI, de escala laboratorial para escala piloto, a fim de posteriormente aplicá-la em ensaios de adsorção de glifosato.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de palygorskita, proveniente da região de Guadalupe (PI), previamente beneficiada e caracterizada, foi utilizada neste trabalho. Com o intuito de promover o aumento da escala de organofilização, realizou-se um planejamento fatorial de experimentos 2<sup>2</sup>, apresentado na Tabela 1, tendo como variáveis independentes o tempo de contato e a concentração de palygorskita na polpa, com triplicata no ponto central.

**Tabela 1:** Condições de organofilização segundo planejamento de experimento (2<sup>2</sup>), com triplicata no ponto central.

Amostra	Concentração da polpa (%)	Tempo de contato (h)
Amostra 1	5	4
Amostra 2	10	4
Amostra 3	5	8
Amostra 4	10	8
Amostra 5*	7,5	6

\*Ponto Central

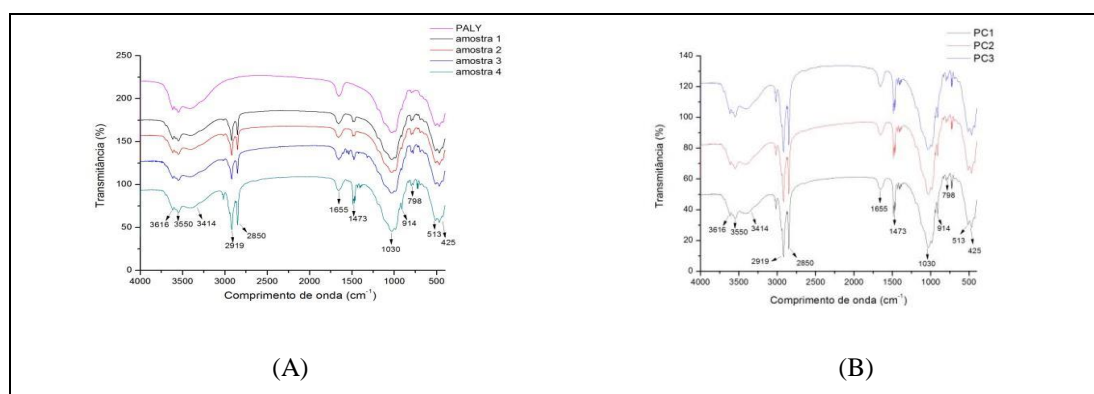
Neste estudo adotou-se a metodologia de organofilização empregada por Rodrigues (2018), no qual 15 g de palygorskita foi dispersa em água deionizada juntamente com 15 g de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), sendo o pH corrigido de 5 para 8 com solução de NH<sub>4</sub>OH 1,4 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, a mistura foi mantida em ultrassom por determinado tempo e, em seguida, foi submetida a lavagem em centrífuga por 15 minutos à 4.000 r.p.m e secagem em estufa a 60°C. As amostras foram caracterizadas por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e análise de carga superficial por potencial Zeta (PZ).

Posteriormente, foi realizado o estudo estatístico do planejamento experimental, utilizando como resposta o valor de PZ obtido no pH de 3,8 a fim de determinar a condição ótima para o aumento da escala de organofilização. Com base nos resultados da análise estatística foi feito o aumento para escala piloto por meio da dispersão de 100 g de palygorskita juntamente com 100 g de CTAB em 1 L de água deionizada, após a correção do pH a mistura foi submetida a agitação mecânica à, aproximadamente, 740 r.p.m por 24h. Após este tempo, a amostra foi filtrada e lavada (2L de água deionizada) com auxílio do filtro prensa, e encaminhada para secagem a 60°C. A amostra foi caracterizada por IV e PZ.

A medida de potencial Zeta foi obtida indiretamente por mobilidade eletroforética no equipamento Zetasizer Nano ZS. As suspensões foram preparadas com 10 mL de KCl (0,001 M) e 0,05 g de amostra. O pH foi ajustado com soluções diluídas de KOH e HCl.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

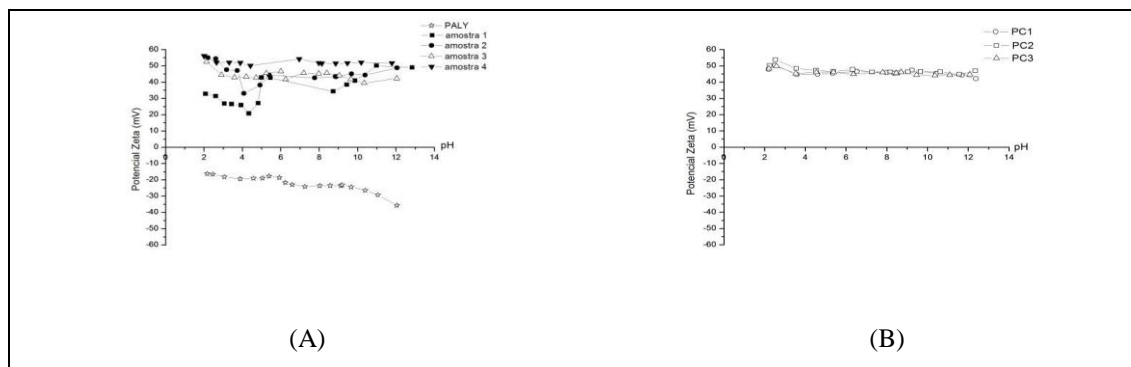
Utilizou-se a amostra de palygorskita (PALY) com granulometria abaixo de 20 µm da qual a análise mineralógica por fluorescência de raios X indicou uma composição majoritária de SiO<sub>2</sub> (53,5 %), MgO (5,4%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,5%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7%). Área superficial de 149 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, capacidade de troca catiônica de 41 meq 100 g<sup>-1</sup> e carga superficial, segundo PZ, variando de -16,2 a -35,7 mV em faixa de pH de 2 a 12. Após o processo de organofilização as amostras do planejamento de experimento foram caracterizadas por IV e PZ, os espectros de IV das amostras *in natura* (PALY) e organofilizadas (amostras 1 a 5) são apresentados na Figura 1.



**Figura 1:** Espectros IV (A) da amostra PALY, amostras de 1 a 4 e (B) ponto central, planejamento experimental.

Ao analisar o espectro da amostra *in natura* (PALY) e das amostras de 1 a 5, observa-se a permanências das bandas características da palygorskita na região de 3.616, 3.414, 3.350, 1.655, 1.030, 914, 798, 513 e 425  $\text{cm}^{-1}$ . Nas amostras organofilizadas, observa-se o aparecimento das bandas nas regiões de 2.919 e 2.850  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  presentes no CTAB, assim como a banda na região de 1.273  $\text{cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial do mesmo grupo (SILVERSTEIN et. al., 1979).

A análise dos espectros sugere que a organofilização da palygorskita foi eficiente uma vez que se observou a presença das bandas características do CTAB sem promover a destruição da estrutura do argilomineral já que as bandas características desse permaneceram nas amostras organofilizadas. As curvas de potencial Zeta da amostra *in natura* (PALY) ve das amostras de 1 a 5 podem ser observadas nas Figuras 2A e 2B.



**Figura 2:** Curvas de potencial Zeta da amostra (A) *in natura* (PALY) e das amostras 1 a 4 e (B) do ponto central, segundo planejamento experimental.

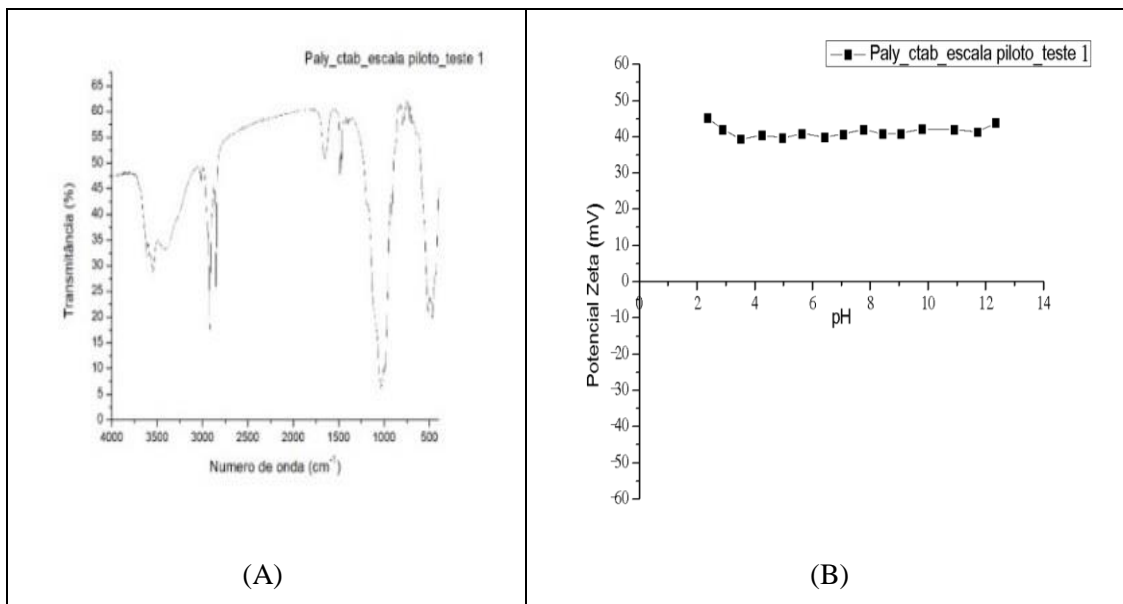
Na Figura 2(A), observa-se que a amostra *in natura* (PALY) possui carga superficial negativa em toda a faixa de pH estudada (2 - 14), variando de -16,2 a -35,7 mV. Para as amostras organofilizadas, temos a modificação da carga superficial de negativa para positiva em toda escala de pH analisada, variando de 20,8 a 56,1 mV. Nota-se que as amostras 3 a 5 apresentam uma maior constância dos valores de potencial Zeta com o aumento de pH, no entanto, as amostras 1 e 2 exibem uma queda da carga superficial em pH em torno de 4. A mudança da carga superficial das amostras confirma que a organofilização foi eficiente.

O estudo estatístico do planejamento de experimentos, tendo como resposta a carga superficial no pH de 3,8, pH esse usado por Rodrigues (2018) nos ensaios de adsorção de glifosato, forneceu os fatores de correlação para concentração de palygorskita na polpa ( $a_{cp}$ ), tempo de contato ( $a_t$ ) e o que relaciona ambas variáveis ( $a_{cp, t}$ ) apresentados na Tabela 2. A análise estatística indica que a variável que mais influência no processo de organofilização é a concentração de palygorskita na polpa, logo é possível utilizar menor volume de água ao aumentar a escala de organofilização.

**Tabela 2:** Parâmetros da análise estatística dos ensaios, tendo como resposta PZ no pH 3,8.

Parâmetros	Resultados
$a_o$	$-39,28 \pm 2,071$
$a_{cp}$	$9,500 \pm 0,2850$
$a_t$	$9,188 \pm 0,3281$
$a_{cp, t}$	$9,188 \pm 0,3281$
$R^2$	0,9326

Após o estudo do planejamento experimental, determinou-se a condição ótima para a organofilização em escala piloto da amostra *in natura* (PALY) como sendo a da amostra 2, no qual usou maior concentração de polpa (10%) e menor tempo de contato (4h), condições essas que foram multiplicadas por seis devido ao aumento da massa entre os dois ensaios possuir essa proporção. Após a realização da organofilização da amostra segundo as condições determinadas, essa foi caracterizada por meio de IV e PZ, os resultados obtidos em cada uma das técnicas são apresentados nas Figuras 3A e 3B.



**Figura 3:** (A) IV e (B) curva de PZ da amostra de palygorskita organofilizada em escala piloto.

A análise da curva de potencial Zeta (Figura 3(A)) indicou que houve a modificação da carga superficial de negativa para positiva, com valores entre 40 e 50mV, Já no espectro infravermelho da amostra (Figura (A)), observa-se a permanência das bandas características da palygorskita, assim como ocorreu para as amostras do planejamento experimental figuras 1(A) e 1(B). Notou-se também o surgimento das bandas características do grupo CH<sub>2</sub> presente na estrutura do CTAB. Esses fatores sugerem que a organofilização em escala piloto da palygorskita foi eficiente, podendo ser aplicada nos ensaios de adsorção de glifosato contido em efluente aquoso em escala industrial.

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados a amostra de palygorskita *in natura* foi organofilizada em todas as condições do planejamento experimental 2<sup>2</sup> com triplicata no ponto central, uma vez que a análise do espectro no IV e das curvas de carga superficial por potencial Zeta indicaram a presença de grupos característicos da estrutura do CTAB e mostrou a modificação da carga superficial de negativa para positiva em toda a faixa de pH estudada (2 - 12), respectivamente.

O estudo estatístico sugeriu que a variável que mais influência no processo de organofilização é a concentração de palygorskita na polpa, o que indica que é possível utilizar menor volume de água no processo. Os resultados de caracterização da amostra mostraram que o processo de organofilização foi satisfatório e portanto, podendo aplicá-la nos ensaios de adsorção de glifosato em meio aquoso em escala industrial.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa e auxílio financeiro ao projeto, a Co orientadora Fernanda Arruda (IQ-UFRJ) ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, a infraestrutura laboratorial do CETEM, aos técnicos do CETEM e todos os companheiros do grupo de pesquisa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 2005).

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

RODRIGUES, P.V. **Aplicação de Palygorskita na Adsorção de Glifosato em Efluente Aquoso**. Tese de Conclusão de Curso. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; 2018.

SILVERTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ed. Rio De Janeiro: Guanabara Dois S.A. 1979.

VAN BRUGGEN, A.H.C.; HE, M.M.; SHEIN, K.; MAI, V.; JEONG, K.C.; FINCKH, M.R.; MORRIS, J.G.J.R. **Environmental and Health Effects of the Herbicide Glyphosate**. Science Ofthe Total Environment, 2018, 616-617; 255-268, 2018.

VASCONCELOS, Y. **Agrotóxicos na Berlinda**. Revista Pesquisa Fapesp, 2018, (271) 18-27.