



OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DA PLYGORSKITA (PI/BRASIL) VISANDO A REMOÇÃO DE AGROTÓXICO EM EFLUENTE AQUOSO SINTÉTICO

RODRIGUES, P.V.^{1,2}, ASSIS, T.C.^{1,2}, SILVA, F.A. N. G.¹, PONTES, F.V.M.¹, BARBATO, C.N.³,
BERTOLINO, L.C.²

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Química.

e-mail: p.vianaa@yahoo.com.br

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Análise Mineral, Setor de Caracterização Mineralógica.

³Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia (IFRJ)

RESUMO

O glifosato é o princípio ativo de diversos agrotóxicos e pesquisas recentes o levaram a ser reclassificado como provavelmente carcinogênico. Atualmente, estudos indicam que os argilominerais podem ser usados na remoção de contaminantes de meio aquoso. O argilomineral palygorskita é um aluminossilicato de magnésio hidratado e apresenta elevada área superficial (125 a $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e capacidade de troca catiônica (30 a $50 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$), podendo ser aplicado como adsorvente. O glifosato é, predominantemente, aniônico em meio aquoso, sendo necessário realizar o processo de organofilização a fim de modificar a sua carga superficial para positiva e aumentar a eficiência do processo. Esta pesquisa propôs otimizar o processo de organofilização de amostras de palygorskita (PI-Brasil), baseado em um planejamento fatorial experimental 2^2 , a fim de aumentar a escala de produção para a aplicação industrial do argilomineral em ensaios de adsorção de glifosato em meio aquoso. A análise dos espectros no infravermelho e do potencial Zeta mostraram que as amostras foram organofilizadas e apresentaram mudança na carga superficial de negativa para positiva entre pH 2 e 12. O estudo estatístico sugeriu que a variável que mais influenciou na organofilização foi a concentração de polpa indicando uma menor quantidade de água para este processo.

PALAVRAS-CHAVE: Agrotóxico, Glifosato, Palygorskita, Organofilização.

ABSTRACT

Glyphosate is the active principle of several pesticides and recent research has led it to be reclassified as probably carcinogenic. Currently, studies indicate that clay minerals can be used for the removal of contaminants from aqueous medium. The clay mineral palygorskite is a hydrated magnesium aluminum silicate and presents high surface area ($125 - 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and cation exchange capacity ($30 - 50 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$), thus it can be applied as an adsorber. The glyphosate is predominantly anionic in aqueous media and it is necessary organophilization in order to change its surface charge to positive and increase the efficiency of the process. This research aimed to optimize the organophilization of palygorskite (PI-Brazil) based in experimental design 2^2 in order to increase the scale of production for the industrial application of clay mineral in adsorption assays of glyphosate in aqueous medium. The analysis of the infrared spectra and the Zeta potential indicated that the samples were organophilized and it showed a change of surface charge to positive in pH range of 2-12. The statistical study suggested that the variable that most influenced the organophilization was the pulp concentration indicating a smaller amount of water for this process.

KEYWORDS: Pesticide, Glyphosate, Palygorskite, Organophilization.

1. INTRODUÇÃO

A partir de 1960, com o avanço da Revolução Verde, observou-se um avanço na modernização tecnológica para a agricultura, tanto pelo uso de novos maquinários quanto pela aplicação de substâncias químicas no controle de pragas nas lavouras, chamadas de agrotóxicos (Serra, 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) o Brasil consumiu, em 2017, 540 mil toneladas de agrotóxicos, cerca de 50% a mais do que foi utilizado em 2010. Se por um lado esse consumo torna o Brasil uma grande potência mundial na produção alimentícia, por outro lado o uso indiscriminado pode causar danos ambientais por meio da contaminação do solo e dos mananciais, além de ser prejudicial à saúde humana (Vasconcelos, 2018).

O Glifosato ($C_3H_8NO_5P$) é o princípio ativo de muitos herbicidas e é classificado como um organofosfato. Apresenta massa molecular de $169,1 \text{ g mol}^{-1}$, solubilidade em água de 25 g L^{-1} , ponto de fusão de 200°C e densidade de $0,5 \text{ g cm}^{-3}$. É um composto anfótero que possui quatro sítios ionizáveis ($pK_{a1}= 0,8$, $pK_{a2}= 2,16$, $pK_{a3}= 5,46$ e $pK_{a4}= 10,14$), possuindo caráter aniônico em solução aquosa após a sua primeira ionização (Junior e Santos, 2002).

O uso do glifosato pode ser responsável por doenças humanas, como diversos tipos de câncer, deficiências renais, além de abortos e de doenças dermatológicas e respiratórias (Van Bruggenet al., 2018). Devido a esses dados em 2015 a International Agency for Research on Cancer reclassificou o herbicida glifosato para provavelmente carcinogênico para humanos. Com isso, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) atualmente está reavaliando o perfil de segurança deste agrotóxico.

Estudos recentes indicam que argilominerais podem ser usados para a remoção de glifosato em efluente aquoso (Rodrigues, 2018). A palygorskita ($(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$) tem estrutura cristalina do tipo 2:1, onde uma camada octaédrica central de Al_2O_3 está entre duas camadas tetraédricas de SiO_2 . É possível ocorrer substituições isomórficas as mais comuns são as de Si^{4+} , por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e de Al^{3+} , por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), que lhe confere uma carga superficial negativa. Essa carga negativa é compensada pelos cátions presentes no espaço interlamelar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) (Huggins et al., 1962, Galan, 1996, Handen e Schwint, 1967).

Além dessas propriedades a palygorskita apresenta cristais alongados com hábito fibroso, o qual associado ao seu tamanho de partícula fino e a seus cátions trocáveis justificam a sua elevada área superficial (125 a $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e capacidade de troca catiônica (30 a $50 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$) (Huggins et al., 1962, Murray, 2006). Essas características contribuem para a sua aplicação como adsorvedor de contaminantes (Sarkar et al., 2011, Galan, 1996).

Para utilizar a palygorskita na remoção de glifosato em efluente aquoso é necessário submetê-la ao processo de organofilização a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva e, assim promover a sua interação com o glifosato. A organofilização baseia-se na modificação da palygorskita por meio da substituição dos cátions trocáveis presente no seu espaço interlamelar por surfactante catiônico, geralmente sal quaternário de amônio, e adsorção destes na superfície (Paiva, 2008).

O procedimento adotado por nosso grupo de pesquisa e publicado por Rodrigues, 2018 para a organofilização de palygorskita produziu 15 g de amostra, sendo necessário o desenvolvimento de estudos visando o aumento da escala laboratorial para a escala piloto. O propósito desta pesquisa foi otimizar o processo de organofilização de uma amostra de palygorskita, oriunda da região de Guadalupe (PI/Brasil), previamente beneficiada, a fim de aumentar a escala de produção para a aplicação industrial do argilomineral em ensaios de adsorção de glifosato em meio aquoso.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta pesquisa, uma amostra de palygorskita (PALY), oriunda da região de Guadalupe (PI/Brasil), previamente beneficiada e caracterizada foi submetida ao estudo de organofilização em escala piloto para aplicação industrial. Para estudar a influência da concentração de sólidos e do tempo de organofilização, realizou-se um planejamento fatorial completo 2^2 , com triplicata no ponto central (Tabela 1). A concentração de sólidos estudada variou entre 5 e 10% (m/m) e o tempo de organofilização entre 4 e 8 h e a resposta foi coletada após a medida do valor potencial Zeta (mV) em pH 3,8. O pH de 3,8 foi escolhido de acordo com ensaios de adsorção em bancada realizada por Rodrigues, 2018.

Tabela 1. Condições experimentais de acordo com o planejamento experimental 2^2 , com o ponto central

Amostra	CP**(m/m%)	Tempo de reação (h)
1	5	4
2	10	4
3	5	8
4	10	8
5*	7,5	6

*Ponto central**Concentração de Palygorskita na polpa

A Equação 1 foi utilizada para ajustar os valores de potencial Zeta no pH 3,8, tendo como variáveis: a concentração de sólidos e o tempo de organofilização.

$$Y = a_0 + \sum_i^4 a_i X_i + \sum_{i<j}^4 a_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Sendo Y a variável dependente (potencial Zeta), X_i são as variáveis independentes (concentração de sólidos e tempo de organofilização) e a_i e a_{ij} são parâmetros.

A amostra de palygorskita (PALY) teve a sua superfície modificada por meio da organofilização com o uso do reagente brometo de cetil trimetil amônio - $C_{19}H_{42}BrN$ - (CTAB, pureza $\geq 99\%$, Vetec, Sigma Aldrich).

De início, foi adicionado em um bécher 15 g de PALY, 15 g de CTAB e água deionizada de acordo com a concentração de palygorskita na polpa de cada experimento. Em seguida, ajustou-se o pH de 5 para 8 por meio da adição de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH). A mistura foi mantida em ultrassom por tempo pré-determinado. Após este tempo, foi realizada a lavagem da amostra com água deionizada em centrifuga (15 min a 4.000 r.p.m) e secagem em estufa entre 50 e 60 °C (Middea, 2016).

As amostras de palygorskita antes e após a organofilização foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise de carga superficial por potencial Zeta.

Os espectros na região do Infravermelho (IV) foram registrados na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} no equipamento Nicolet 6700-FTIR equipado com transformada de Fourier Refletância Difusa usando pastilha de brometo de potássio (KBr).

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 mol L^{-1}) e 0,05 g de amostra. O pH foi ajustado com soluções diluídas de KOH e HCl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra PALY utilizada neste estudo contém o mineral palygorskita associada ao quartzo, a sua composição química majoritária é de (% m/m) SiO_2 (53,5%), MgO (5,4%), Al_2O_3 (13,5%) e Fe_2O_3 (7%), apresenta granulometria abaixo de 20 μm , área superficial de 149,75 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e capacidade de troca catiônica de 41 meq 100 g^{-1} . O estudo do potencial Zeta mostrou carga superficial negativa variando de -16,2 a -35,7 mV na faixa de pH 2 a 14 (Rodrigues, 2018).

3.1 Caracterização

As amostras de palygorskita antes (PALY) e após organofilização (amostras 1 a 5) foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e por medidas de potencial Zeta.

Nos espectros de IV, Figura 1(A) e (B), observa-se as bandas vibracionais características da palygorskita em 3.616 cm^{-1} referente ao estiramento Al-OH, em 3.414 e 3.550 cm^{-1} das águas de coordenação e água zeolítica (Suarez e Garcia-Romero, 2006) e 1.655 cm^{-1} da deformação das moléculas de água (Frini e Srasra, 2009). Além das bandas em 1.030 cm^{-1} característica da ligação Si-O-Si, 914 cm^{-1} da deformação Al-OH-Al (Cheng, et al., 2011), 798 cm^{-1} da vibração da ligação Si-O (He et al., 2016), 513 cm^{-1} característica da Si-O-Al e 425 cm^{-1} referente a ligação Si-O-Mg (Tan et al., 2017 e Froust et al., 2001).

Nas amostras organofilizadas, além das bandas características da palygorskita, nota-se a presença das bandas nas regiões de 2919, 2850 e 1473 cm^{-1} referentes as deformações axial, assimétricas e simétricas de carbonos secundários presentes na molécula do CTAB (Silvertein et al., 1929). A presença dessas bandas indica que todas as amostras de palygorskita foram organofilizadas com CTAB.

A análise dos espectros sugere que a organofilização não promoveu a destruição da estrutura da palygorskita uma vez que as bandas características da palygorskita permaneceram após a organofilização, indicando que o processo foi eficiente.

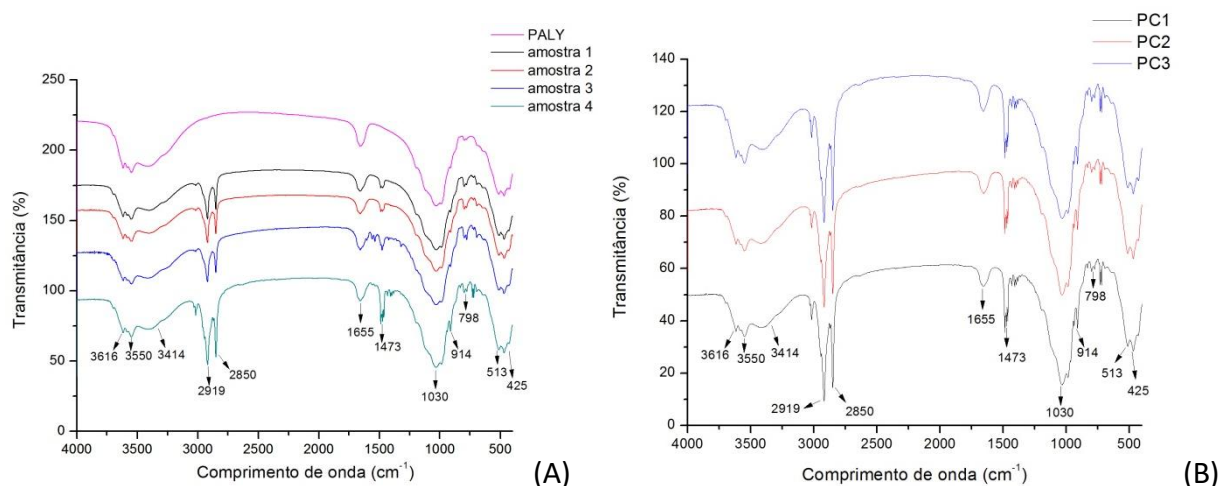


Figura 1. Espectros na região do infravermelho (A) das amostras antes (PALY) e após organofilização (amostras 1 a 4) (B) e ponto central, segundo planejamento experimental 2².

A carga superficial das amostras antes (PALY) e após organofilização (amostras 1 a 5) foram analisadas pelas curvas obtidas após as medidas de carga superficial das partículas por meio do potencial Zeta (Figura 2(A) e (B)). Nota-se que a palygorskita apresenta carga superficial negativa, variando de $-16,2$ a $-35,7$ mV, na faixa de pH 2 a 12 (Rusmin et al., 2016, Sarkar et al., 2012). Com a adição de CTAB na palygorskita observou-se que houve mudança de carga superficial de negativa para positiva em todas as amostras (1 a 5) na faixa de pH estudada (2 - 12), variando de 20,8 a 56,1 mV. Assim, em todas as condições experimentais foi possível obter amostras com a propriedade de interesse que é a adsorção de contaminantes aniônicos.

Para o estudo estatístico do planejamento experimental foi utilizado como resposta a medida de carga superficial (potencial Zeta) em pH igual a 3,8 uma vez que em estudos anteriores a curva de adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada foi feita neste pH (Rodrigues, 2018). As amostras 3, 4 e 5 apresentaram menor variação de carga superficial com a diminuição do valor do pH, diferente das amostras 1 e 2 que manifestaram uma queda de potencial Zeta no pH em torno de 4.

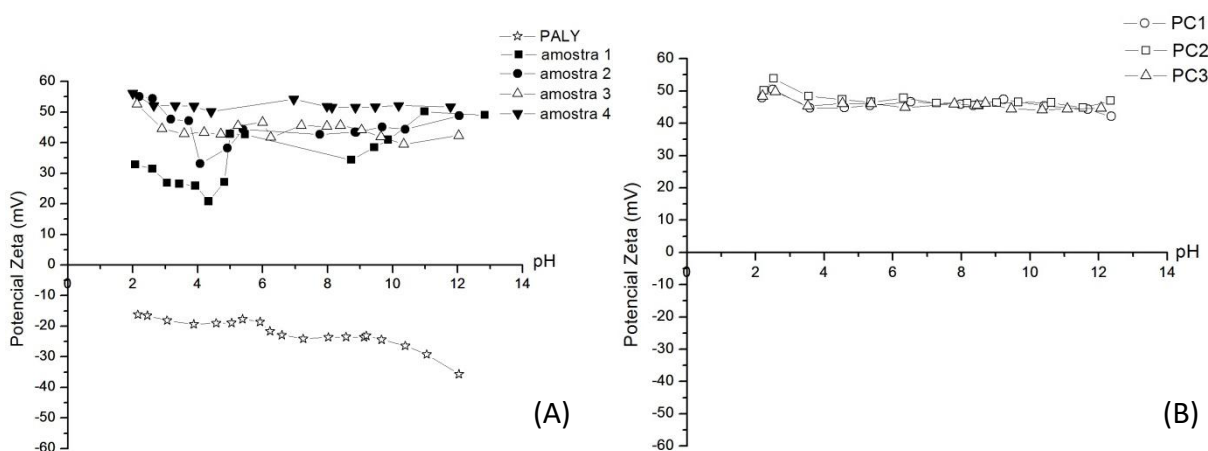


Figura 2. Curvas de potencial Zeta (A) das amostras antes (PALY) e após organofilização (amostras 1 a 4) e (B) ponto central, segundo planejamento experimental 2².

O planejamento de experimentos baseou-se no método de Box Behnken. Os parâmetros do modelo (Equação 1), obtidos para o potencial Zeta no pH 3,8 podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores dos parâmetros do modelo (Equação 1) obtidos o potencial Zeta no pH 3,8.

Parâmetros	Valores
a_o	42,06 ± 0,9048
a_{CP}	13,47 ± 2,394
a_T	12,11 ± 2,374
$a_{CP,T}$	-4,400 ± 2,393
R^2	0,9532

Pode-se afirmar com 95% de confiança que os valores dos parâmetros da Tabela 2, assinalados em negritos, são estaticamente significantes. Verifica-se que o parâmetro que possui maior efeito no potencial Zeta é a concentração de sólidos.

A Figura 3 ilustra os valores observados (experimentais) da polpa de palygorskita *versus* os calculados. Observou-se uma relação linear entre os valores calculados e os observados e uma homogeneidade da distribuição dos pontos, o que indica que o modelo obtido é bom.

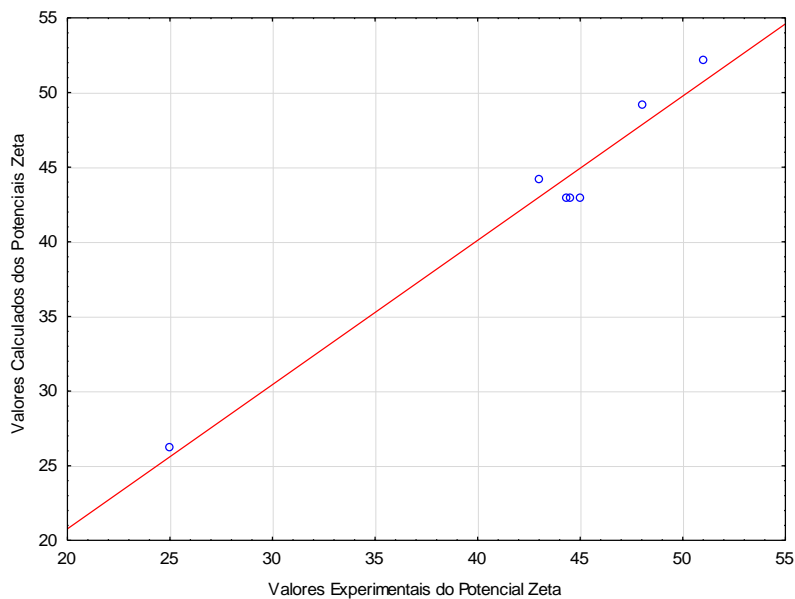


Figura 3. Valores experimentais do potencial Zeta *versus* valores calculados do potencial Zeta no pH 3,8.

O estudo realizado indica que é possível utilizar menor volume de água na organofilização de 15 g de palygorskita uma vez que a variável que mais influencia no processo é a concentração de polpa. Logo, é viável utilizar menor quantidade de água ao aumentar o processo de organofilização de escala de bancada para a escala piloto (industrial).

4. CONCLUSÕES

Conclui-se a partir da caracterização da amostra de palygorskita (PI-Brasil) organofilizada, segundo o planejamento de experimento 2², que todas as amostras (1 a 5)

foram organofilizadas devido as bandas características da molécula de CTAB serem observadas nos espectros no IV, como também, pode-se concluir que a estrutura da palygorskita não foi destruída após o processo devido as bandas características desse mineral. A análise das curvas de potencial Zeta das amostras 1 a 5 indicou que houve mudança na carga superficial da palygorskita de negativa para positiva na faixa de pH 2 a 12. Assim, a organofilização da palygorskita foi eficiente e, portanto, é possível aplicá-la na remoção do agrotóxico glifosato contido em efluente aquoso. O estudo estatístico indicou que a variável que mais influenciou na carga superficial (potencial Zeta) no pH igual a 3,8 foi a concentração de polpa, assim sugerindo que é possível aumentar a escala de organofilização com o uso de um menor volume de água no processo.

5. AGRADECIMENTOS

O grupo de pesquisa agradece ao CNPq pelo auxílio financeiro, ao bolsista PCI/CNPq do CETEM Vitor Schwenck Brandão pela colaboração científica, além dos técnicos e funcionários do CETEM e do Instituto de Química da UFRJ.

6. REFERÊNCIAS

- Cheng H, Yang J, Frost RL, Wu Z. Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskite. *Spectrochimic. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2011 83; 518-524.
- Frini-Srasra N, Srasra E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions. *Desalination* 2010 250 (1); 26-34.
- Frost RL, Locos OB, Ruan H, Kloprogge T. Near-infrared and mid infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy* 2001 27 (1); 1-13.
- Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals* 1996 31 (4); 443-453.
- Hadden W, Schwint I. Attapulgite: its properties and applications. *Industrial. Engineering. Chemistry* 1967 59 (9); 58-59.
- He X, Wang J, Shu Z, Tang A, Yang H. Y₂O₃ functionalized natural palygorskite as an adsorbent for methyl blue removal. *RSC Advances*. 2016 6 (48); 41765–41771.
- Huggins CW, Denny MV, Shell H R. Properties of polygorskite, Asbesti form mineral. *Washington, Buerau of Mines Report of Investigations*, (6071); 1962.
- International Agency for Research on Cancer/World Health Organization, 2015. *IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides*. IARC Monogr 112.
- Junior OPA, Santos TCR. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova* 2002 25(4); 589-593.
- Middea A. Obtenção e Caracterização de nanocompósito magnético à base de palygorskita/poliestireno. [Tese de Doutorado]. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; 2014.
- Murray HH, Zhou H. Palygorskite, Sepiolite (Hormite) *Industrial minerals and rocks* J.E. Kogel, et al. (Eds.), SME (seventh ed). (2006), p. 401-406.
- Paiva LB, Morales AR, Díaz FRV. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* 2008 42 (1-2); 8–24.
- Rodrigues, PV. 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.
- Rusmin R, Sarkar B, Biswas B, Churchman J, Liu Y, Naidu R. Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Applied Clay Science* 2016 134; 95-102.

Sarkar B, Megharaj M, Xi, Y, Naidu R. Surface charge characteristics of organo-palygorskites and Adsorption of p-nitrophenol in flow-through reactor system. *Chemical Engineering Journal* 2012 185-186; 35–43.

Sarkar B, Xi Y, Megharaj M, Krishnamurti GSR, Naidu R. Synthesis and characterization of novel organopalygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010 350 (1); 295–304.

Serra LS, Mendes MR, Soares MVA, Monteiro IP. Revolução Verde: reflexões acerca da questão dos agrotóxicos. *Revista Científica do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB* 2016 1 (4)

Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A; 1979.

Suárez M, García-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science* 2006 31 (1-2); 154-163.

Tan L, Tang A, Zou Y, Long M, Zhang Y, Ouyang J, Chen J. Sb₂Se₃ assembling Sb₂O₃@ attapulgite as an emerging composites for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. *Scientific Reports* 2017 7; 1-11.

Van Bruggen AHC, He MM, Shein K, Mai V, Jeong KC, Finckh MR, Morris JGJr. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Science of the Total Environment* 2018 616–617; 255–268, 2018.

Vasconcelos Y. Agrotóxicos na berlinda. *Revista Pesquisa FAPESP*. 2018 (271) 18-27.