

ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA

ADSORPTION OF GLYPHOSATE IN ORGANO-PALYGORSKITE

Patrícia Viana Rodrigues

Aluna de Química com Atribuição Tecnológica 12º período, UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2015 a julho de 2018,

p.vianaa@yahoo.com.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co-orientador, Química, D.Sc.

fnogueira@iq.ufrj.br

RESUMO

Glifosato é o princípio ativo de diversos herbicidas e a sua utilização desenfreada e indevida pode ser nocivas à saúde humana, causando danos hepáticos e renais, bem como, ao meio ambiente. Palygorskita é um argilomineral constituído por silicato de alumínio e de magnésio hidratado que apresenta elevada capacidade de sorção. Assim, pode ser utilizado para remover glifosato de meio aquoso. Para tanto, é necessário primeiro organofilizá-lo, a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva, e dessa forma, proporcionar a interação efetiva da palygorskita com o glifosato, o qual é predominantemente aniônico em meio aquoso (XI et al., 2010; JUNIOR e SANTOS, 2002). Neste trabalho propôs-se à adsorção de glifosato por meio da palygorskita (PI-Brasil), previamente beneficiada e organofilizada com CTAB 1% (p/p). Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento experimental²⁽⁴⁻¹⁾ com triplicata no ponto central, no qual as variáveis independentes formam massa, o tempo, o pH e a concentração inicial de glifosato. De acordo com os resultados, a variável que mais influência no processo de adsorção é a massa e a condição ótima, na qual foram removidos 84% de glifosato contidos em efluente sintético, foram 1 g de palygorskita, pH próximo a 3,8 e 2 h de contato entre a palygorskita e o efluente. O modelo de Langmuir se adequou melhor a este processo de adsorção, devido apresentar R^2 igual a 0,9539 quando comparado a R^2 igual a 0,6536 obtido por meio do modelo de Freundlich. Diante dos resultados das isotermas este processo de adsorção é o de quimissorção.

Palavras chave: palygorskita, glifosato, adsorção.

ABSTRACT

Glyphosate is the active principle of various herbicides and its unrestrained and undue use can be harmful to human health, causing liver and kidney damage, as well as to the environment. Palygorskite is a clay mineral constituted by aluminum silicate and hydrated magnesium that presents high sorption capacity. Thus, It can be used for the removal of glyphosate in aqueous medium. It is first necessary to organophilize palygorskite in order to charge its surface charge from negative to positive and thus, enable effective interaction of palygorskite with glyphosate, which is predominantly anionic in aqueous medium (XI et al., 2010, JUNIOR and SANTOS, 2002). In this work the adsorption of glyphosate by palygorskite (PI-Brazil), previously dressed and organophilized with 1% CTAB (w / w) was proposed. The adsorption tests were performed in batch, according to an experimental design ²⁽⁴⁻¹⁾ with triplicate at the central point, the independent variables were mass, time, pH and initial concentration of glyphosate. According to the results, the most influential variable in the adsorption process was the mass and the optimum condition, in which 84% of glyphosate contained in the synthetic effluent were removed, were 1

g palygorskite, pH around 3.8 and 2 h of contact between the palygorskite and the effluent. The Langmuir model was better suited to this adsorption process due to R^2 being equal to 0.9539 when compared to R^2 equal to 0.6536 obtained by means of the Freundlich model. Considering the results of the isotherms, this adsorption process is a chemisorption.

Keywords: palygorskite, glyphosate, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de aumento da produção alimentícia devido ao crescimento populacional contribui para o desenvolvimento de tecnologias, dentre elas, a produção de compostos químicos voltados para o combate de pragas na agricultura, os chamados agrotóxicos. No entanto, estes produtos causam diversos problemas à saúde humana e a contaminação do meio ambiente. Um exemplo é o glifosato que é o princípio ativo de diversos agrotóxicos voltados para o combate de ervas daninhas, o seu uso desenfreado e sem a adequada limpeza dos equipamentos de proteção individual (EPI's) contribuem para a poluição do meio ambiente e para o aumento de doenças, tais como danos hepáticos e renais (JUNIOR e SANTOS, 2002).

Palygorskita é um argilomineral que apresenta estrutura composta por uma folha de octaedro de alumínio entre duas folhas de tetraedro de silício. Sua estrutura cristalina em canais abertos, formando cristais alongados e com aspecto fibroso proporciona uma elevada área superficial, o qual associado a sua elevada capacidade de troca catiônica contribui para sua aplicação como agente de sorção (GALAN, 1996 e MURRAY, 1996). Pesquisas recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para a remoção de glifosato em efluente aquoso por meio da adsorção. No entanto, é necessário primeiro organofilizar o surfactante catiônico a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva (XI et al., 2010).

2. OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo a aplicação da palygorskita de Guadalupe (PI-Brasil), previamente beneficiada e organofilizada, na remoção de glifosato presente em efluente sintético por meio do processo de adsorção.

3. METODOLOGIA

Após as etapas de beneficiamento da amostra de palygorskita, a fração abaixo de $20\mu\text{m}$ foi previamente organofilizada com 1% (p/p) de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) e utilizada nos ensaios de adsorção de glifosato contido em efluente sintético.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento experimental²⁽⁴⁻¹⁾ com triplicata no ponto central, no qual as variáveis independentes foram a massa, o tempo, o pH e a concentração inicial de glifosato (Tabela 1). Os ensaios foram realizados em tudo falcon de 50 mL, no qual adicionou-se 20 mL de uma solução padrão de glifosato (99,7% de pureza, pestanal®), para o ajuste do pH utilizou-se HCl e NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

Posteriormente, os tubos foram agitados à, aproximadamente, 152 r.p.m. mesa agitador aorbital a $30\text{ }^\circ\text{C}$, por tempo pré-determinado (Tabela 1). Após a agitação, centrifugou-se por 4 minutos a 5.000 r.p.m e, em seguida, separou-se a palygorskita do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel de filtro. O sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de fósforo por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) modelo Ultima 2 da Horiba Jobin Yvon em linha de emissão 213,618 nm.

Os resultados foram avaliados no programa STATISTICA 8.0 da Statsoft a fim de avaliar a variável que mais influência no processo de adsorção, assim como, determinar a condição ótima de remoção de glifosato, a qual foi utilizada na construção das isotermas de adsorção. O processo adsorptivo foi avaliado segundo o modelo de Langmuir e Freundlich.

Tabela 1: Planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾.

Experimento	Massa (g)	Concentração inicial de glifosato (ppm)	Tempo (h)	pH _{inicial}
1	0,1	100	1	3,8
2	1,0	500	1	3,8
3	0,1	500	1	11
4	1,0	100	1	11
5	0,1	500	2	3,8
6	1,0	100	2	3,8
7	0,1	100	2	11
8	1,0	500	2	11
*9 (C)	0,55	300	1,5	7,4

*ponto central

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 encontram-se a concentração inicial e no equilíbrio de fósforo e seus respectivos erros (desvio padrão e desvio padrão relativo) do planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾. Como a relação de fósforo para cada molécula de glifosato é de 1:1, determinou-se a concentração de glifosato multiplicando-se por 5,46 a concentração de fósforo obtida por ICPOES.

Tabela 2: Resultado do planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾

Experimento	Concentração inicial de P (ppm)	DP	DPR (%)	Concentração de P no equilíbrio (ppm)	DP	DPR (%)
1	18,3	0,43	2,28	16,6	0,52	3,11
2	92,8	4,35	4,69	32,80	0,4	1,22
3	92,8	4,35	4,69	65,3	0,85	1,29
4	18,3	0,43	2,28	2,98	0,08	2,61
5	92,8	4,35	4,69	81,2	1,61	2,00
6	18,3	0,43	2,28	2,51	0,08	2,97
7	18,3	0,43	2,28	13,3	0,31	2,26
8	92,8	4,35	4,69	28,2	0,86	3,05
*9 (C)	53,3	0,53	0,99	20,7	0,53	2,52
*9 (C)	53,3	0,53	0,99	20,5	0,36	1,75
*9 (C)	53,3	0,53	0,99	20,1	0,28	1,35

DP: desvio padrão

DPR: desvio padrão relativo

*ponto central

A Tabela 3 apresenta as condições e os resultados do planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾.

Tabela 3: Condições e resultados do planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾.

Experimento	Massa (g)	Concentração inicial de glifosato (ppm)	Tempo de agitação (h)	pH _{inicial}	Concentração de glifosato no equilíbrio (ppm)	% de adsorção
1	0,0995	99,9	1	3,88	90,6	9,3± 4,5
2	0,9998	506,7	1	3,77	179,1	64,7± 4,5
3	0,1000	506,7	1	10,89	356,5	29,6± 4,5
4	0,9996	99,9	1	10,90	16,3	83,7± 4,5
5	0,1001	506,7	2	3,81	443,4	12,5± 4,5
6	0,9997	99,9	2	3,91	13,7	86,3± 4,5
7	0,0997	99,9	2	11,07	72,6	27,3± 4,5
8	0,9995	506,7	2	10,87	154,0	69,6± 4,5
*9 (C)	0,5503	291,0	1,5	7,32	113,0	61,2± 4,5
*9 (C)	0,5503	291,0	1,5	7,33	111,9	61,5± 4,5
*9(C)	0.5503	291,0	1,5	7,31	109,7	62,3± 4,5

A análise estatística dos resultados indicou que a variável que mais influencia a adsorção foi a massa, seguida do pH, do tempo e da concentração inicial de acordo com o gráfico de Pareto com 95% de confiança (Efeito estimado p=0,05)(Figura 1). A condição ótima de adsorção foi a obtida no experimento 4. No entanto, na construção da isoterma foi utilizado a condição do experimento 6 devido este apresentar o mesmo desempenho do experimento 4 quando considera-se o intervalo de erro, como também, ser mais viável trabalhar em pH ácido, uma vez que, o pH de palygorskita e glifosato ser em torno de 4,5.

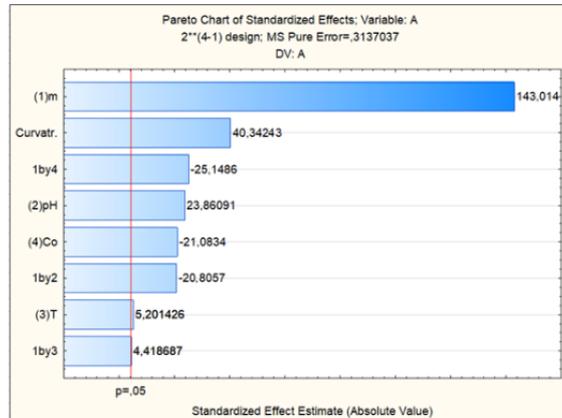


Figura 1: Resultado da análise estatística de acordo com o gráfico de Pareto.

A isoterma de adsorção foi construída variando-se a concentração inicial de glifosato, mantendo-se o tempo de agitação de 2 h, 1 g de massa de palygorskita e pH, a aproximadamente, 3,8.

Na Figura 2 apode-se observar a aplicação da isoterma de Langmuir de acordo com a equação linearizada (1), onde C_e é a concentração de glifosato no equilíbrio, q_e é a quantidade de glifosato adsorvido por grama de palygorskita no equilíbrio (mgg^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mgg^{-1}) e K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}). A Figura 2.b apresenta a aplicação do modelo de Freundlich segundo a Equação linearizada (2), na qual K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Equação 1}) \quad \log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 2})$$

O modelo de Langmuir se adequou melhor a adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada devido apresentar R^2 igual a 0,9539 quando comparado a R^2 igual a 0,6536 obtido no modelo de Freundlich. A partir da equação da reta obtida do modelo de Langmuir utilizou-se o coeficiente angular (0,1394) e o linear (5,9504) para determinar a capacidade máxima de adsorção e a constante de interação adsorvente/adsorvato que foram $7,1736 \text{ mg g}^{-1}$ e $3.959,57 \text{ L mol}^{-1}$, respectivamente. A energia livre de Gibbs foi calculada com o uso da constante dos gases ideais $8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e temperatura de 303 K , obtendo-se $-2,190 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estes resultados indicam que a adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada é uma quimiossorção espontânea.

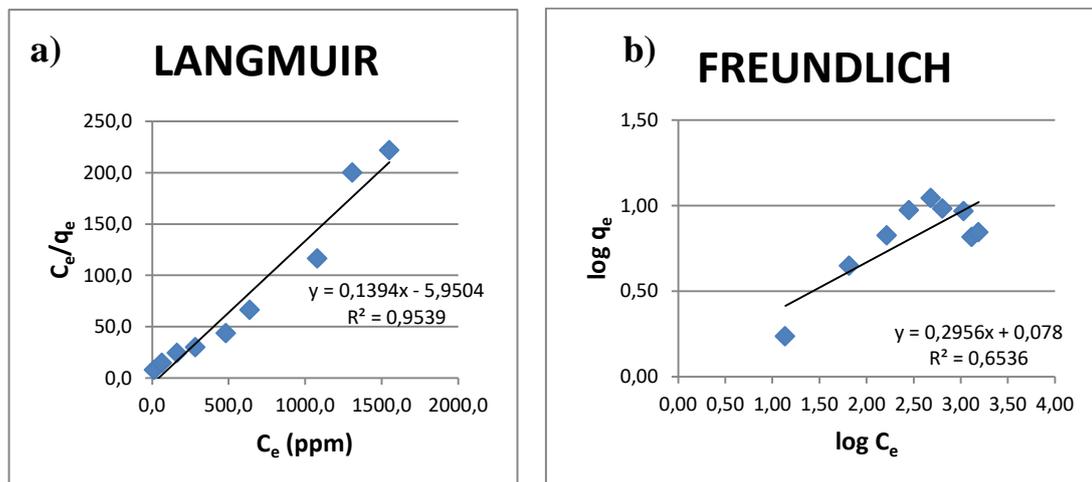


Figura 2: Modelo de Langmuir e de Freundlich aplicado nos resultados de adsorção de glifosato pela palygorskita.

5. CONCLUSÕES

A análise estatística dos resultados indicou que a variável que mais influencia na adsorção de glifosato nas condições propostas no planejamento experimental $2^{(4-1)}$ realizado, é a massa, e a condição ótima foi a do experimento 6. Neste planejamento verificou-se que a adsorção foi eficiente devido obter cerca de 86% de adsorção do fósforo. O modelo de Langmuir se adequou melhor ao experimento quando comparado com o modelo de Freundlich, com um R^2 igual a 0,9539 quando comparado a R^2 0,6536, respectivamente.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino e Fernanda Arruda pela oportunidade de participar desta pesquisa, ao CNPq pelo auxílio financeiro e aos técnicos e funcionários do SCT pelo auxílio nesta pesquisa.

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, No. 4, p.589-593, 2002.
- MURRAY, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review. *Appl. Clay Sci.*, 17, 207-221.
- STATSOFT I (2001) Statistica (Data Analysis Software System), Versão 8.0.
- 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.