

# ESTUDO DA DESSORÇÃO DO GLIFOSATO EM PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA POR MEIO DA COMPLEXAÇÃO E DA PIRÓLISE

## STUDY OF GLYPHOSATE DESORPTION IN ORGANOPHILIZED PLYGORSKITE THROUGH COMPLEXATION AND PYROLYSIS

**Júlia Ali Baliú**

Aluna de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas  
9º período, UFRJ Período BIC FAPERJ: outubro de 2022 a julho de 2023  
julinhabaliu@gmail.com

**Luiz Carlos Bertolino**

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

**Tainara Cristina de Assis**

Coorientadora, Química, Doutoranda  
tainara.deassis@gmail.com

### RESUMO

O Glifosato, que é o princípio ativo de diversos herbicidas, vem sendo utilizado na agricultura sem controle. Estudos recentes associaram a exposição a esse agrotóxico com possíveis doenças humanas, por isso, a remediação desse herbicida se torna necessária. A Palygorskita é um argilomineral que apresenta ótima aplicação como agente adsorvente de metais potencialmente tóxicos e de pesticidas. Por esse motivo, a regeneração desse mineral é essencial para a sua capacidade de reaplicação. Sendo assim, foram testados dois métodos de dessorção do Glifosato após os ciclos de adsorção: A complexação do Glifosato com o cobre e a Pirólise. Os resultados obtidos mostraram que as duas técnicas são possíveis para essa aplicação, porém, na segunda, o método se tornou mais eficiente, devido a maior dessorção do Glifosato adsorvido. Isso foi visualizado através dos valores obtidos do  $Q_e$  e das respectivas porcentagens de adsorção após as duas técnicas. Portanto, quando o Glifosato sofre a decomposição a porcentagem da adsorção média foi de 49,66% e o valor do  $Q_e$  de  $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ . Enquanto na complexação obteve-se 39,23% e um  $Q_e$  de  $0,63 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Palavras-chaves:** palygorskita, complexação, pirólise, glifosato.

### ABSTRACT

Glyphosate, which is the active principle of several herbicides, has been used in uncontrolled agriculture. Recent studies have associated exposure to this pesticide with possible human diseases, therefore, remediation of this herbicide becomes necessary. Palygorskite is a clay mineral that has excellent application as an adsorbent agent for potentially toxic metals and pesticides. For this reason, the regeneration of this mineral is essential for its ability to reapplication. Therefore, two methods of glyphosate desorption after the adsorption cycles were tested: Glyphosate complexation with copper and Pyrolysis. The results obtained showed that both techniques are possible for this application, however, in the second one, the method became more efficient, due to the greater desorption of the adsorbed glyphosate. This was visualized through the obtained  $Q_e$  values and the respective adsorption percentages after the two techniques. Therefore, when Glyphosate undergoes decomposition the average adsorption percentage was 49.6599% and the  $Q_e$  value was  $1.11 \text{ mg g}^{-1}$ . While in the complexation it was obtained 39.2290% and  $Q_e$   $0.63 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Keywords:** palygorskite, complexation, pyrolysis, glyphosate.

## 1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são produtos químicos usados para inibir ou controlar o crescimento de vegetação indesejável, como por exemplo as plantas daninhas. Dentre os mais utilizados e mais comercializados, o Glifosato é uma das moléculas que ganham destaque pela sua alta eficiência no combate a essas ervas, a facilidade de seu uso e a flexibilidade na sua aplicação. A utilização do Glifosato representa cerca de 62% do total de herbicidas usados na lavoura (BBC NEWS, 2021), de modo que é necessário o conhecimento a respeito dos testes de toxicidade a fim de estabelecer limites permissíveis para várias substâncias químicas (BERTOLLETI, 1990), o que permite uma utilização mais segura.

Estudos dos últimos anos associam o Glifosato a mais de 26 doenças – que podem ser contraídas pela exposição incorreta ao químico via água (ingestão e banho), ar ou alimentos (MODEFICA, 2022). Em 2015, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), ligada à Organização Mundial da Saúde (OMS), classificou o Glifosato como "provavelmente carcinogênico para humanos - Grupo 2A" (Q&A on Glyphosate, 2016).

Diante dessa problemática, pesquisas recentes indicam que argilominerais podem ser usados para a remoção de Glifosato em efluente aquoso (RODRIGUES, 2018). Sendo assim, é imprescindível destacar a importância da Palygorskita. A Palygorskita é um argilomineral pertencente ao grupo dos filossilicatos. Sua composição química é principalmente de silicato hidratado de alumínio e magnésio, com fórmula química geral  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$ . A presença de microporos e canais em sua estrutura, bem como a natureza alongada das partículas e a sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica a esse argilomineral e capacidade de adsorção de diferentes tipos de espécies (MURRAY, 2000). Dessa forma, é possível entender a grande relevância que esse mineral tem, podendo ser aplicado como agente descolorantes, fluido de perfuração, adsorvente de herbicidas, entre outros.

No entanto, para a aplicação do argilomineral como adsorvente do Glifosato, é necessário que a Palygorskita, primeiramente, seja submetida a uma etapa de organofilização, uma vez que a carga superficial das duas moléculas é negativa na qual é possível promover a mudança na sua carga superficial do argilomineral para positiva (YILMAZ, 2004; Rodrigues, 2019). A adsorção de Glifosato por Palygorskita organofilizada com surfactante CTAB, foi confirmada em trabalhos anteriores (ASSIS, 2023), apresentando resultados satisfatórios, o que indica uma possível aplicação da Palygorskita como remediador de Glifosato em efluentes aquosos e em águas de lavagem.

A fim de regenerar o material adsorvente, possibilitando sua reaplicação, técnicas de dessorção do herbicida do argilomineral vem sendo estudadas, como a complexação com íons metálicos de transição (COUTINHO, 2005) e a queima da matéria orgânica adsorvida por pirólise (BRITO, 2001).

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo, avaliar duas metodologias de dessorção de Glifosato do argilomineral Palygorskita, buscando regenerar o material adsorvente. Posteriormente, aplicar as mesmas amostras em novos ensaios de adsorção para confirmar a possível reaplicação.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de Palygorskita já organofilizada pelos métodos e condições experimentais, determinadas pela Rodrigues em 2020, foram utilizadas na adsorção de solução de Glifosato 100 ppm, preparada a partir do produto comercial ZAPP QI 620, no qual 1,00g de Palygorskita é colocado em contato no shaker com 20,00 mL de solução, em um tubo falcon por 24 horas (ASSIS, 2023). Optou-se por realizar o experimento em 7 tubos falcons para melhores comparações de resultados.

Posteriormente, centrifugou-se à 5000 r.p.m., em seguida, separou-se a Palygorskita do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel de filtro. O sobrenadante foi encaminhado para análises futuras para quantificação de Glifosato.

Na próxima etapa, 3 dos 7 tubos contendo a Palygorskita reagiram por 2 horas no shaker com 20,0 mL de Cobre 400 ppm (pH em torno de 5,90 ajustado com acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Enquanto nos outros 3, a amostra foi transferida para os cadinhos e levados à mufla a 200°C (BRITO, 2001) por 1:30 hora, onde ocorreu a pirólise.

Por último, realizou-se o segundo ciclo de adsorção nos 6 tubos nas mesmas condições e centrifugação. Sendo assim, todos os sobrenadantes foram encaminhados para a quantificação do Glifosato de forma indireta, a partir das concentrações de fósforo (ICP OES).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de Glifosato foi feita de forma indireta pela técnica de espectrometria de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado e, por uma relação molar de 1:1 entre a o Glifosato e o fósforo, a quantificação desse herbicida é obtida multiplicando a concentração de fósforo por 5,46. A seguir na tabela 1 e 2 estão os dados obtidos na quantificação do Glifosato em cada sobrenadante e os resultados do primeiro ciclo de adsorção em porcentagem, respectivamente.

**Tabela 1:** Concentrações do Glifosato nos sobrenadantes.

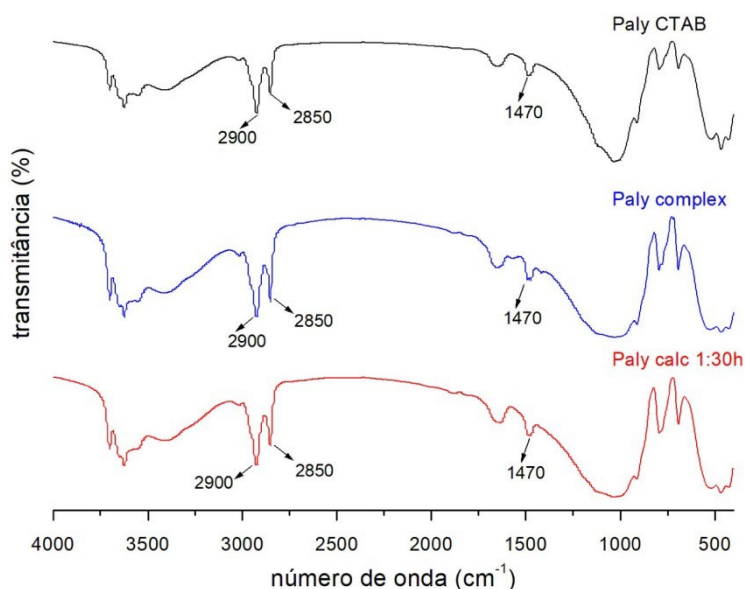
Amostras	P	Glifosato
100 ppm	14,7	80,262
ADS 1	0,52	2,8392
ADS 2	0,51	2,7846
ADS 3	0,48	2,6208
ADS 4	0,52	2,8392
ADS 5	0,5	2,73
ADS 6	0,52	2,8392
ADS 7	0,52	2,8392
ADS. CALC. ADS 1	8,6	46,956
ADS. CALC. ADS 2	6,8	37,128
ADS. CALC. ADS 3	6,8	37,128
ADS. COMPLEX. ADS 1	9	49,14
ADS. COMPLEX. ADS 2	9	49,14
ADS. COMPLEX. ADS 3	8,8	48,048

**Tabela 2:** Porcentagem de adsorção do Glifosato no 1º ciclo.

Amostras	%ADS
ADS 1	96,46259
ADS 2	96,53061
ADS 3	96,73469
ADS 4	96,46259
ADS 5	96,59864
ADS 6	96,46259
ADS 7	96,46259

Diante desses resultados, percebe-se que a média de adsorção do primeiro ciclo foi  $96,53061 \pm 0,19\%$  (Tabela 2), indicando resultados satisfatórios, considerando que quase todo o Glifosato disponível no meio pode ser adsorvido pela Palygorskita, e comprovando o grande poder de sorção que esse argilomineral tem. Além disso, o  $Q_e$  calculado para essa etapa foi de  $1,549548 \text{ mg g}^{-1}$ .

As amostras submetidas às metodologias de complexação e pirólise foram analisadas através da técnica de espectrometria vibracional na região do infravermelho. Os espectros obtidos para as três amostras são apresentados na Figura 1. É possível observar que após as metodologias de dessorção, as bandas características aos carbonos secundários presentes na estrutura do surfactante CTAB, nas regiões de  $2.920$ ,  $2.850$  e  $1.470 \text{ cm}^{-1}$  (WANG e WANG, 2019). Indicando que após as metodologias o surfactante continua adsorvido na superfície do argilomineral, possibilitando a reaplicação do mesmo em novos ciclos de adsorção. Abaixo, na Tabela 3, observam-se os resultados referentes às etapas de regeneração.



**Figura 1:** Espectros infravermelhos (IV) da amostra organofilizada (Paly CTAB) e das amostras após as metodologias de pirólise (Paly calc 1:30h) e complexação (Paly complex).

**Tabela 3:** Porcentagem da adsorção de Glifosato em Palygorskita após a calcinação e a complexação.

Amostras	%ADS	Amostras	%ADS
ADS. CALC. ADS. 1	41,4966	ADS. COMPLEX. ADS 1	38,77551
ADS. CALC. ADS 2	53,7415	ADS. COMPLEX. ADS 2	38,77551
ADS. CALC. ADS 3	53,7415	ADS. COMPLEX. ADS 3	40,13605

A partir dos resultados, é possível dizer que na técnica de Calcinação, onde o Glifosato sofreu a decomposição, a porcentagem da adsorção média foi de  $49,6599 \pm 7,069595\%$  e o valor do  $Q_e$  é de  $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ . Enquanto na complexação obteve-se  $39,2290 \pm 0,785511\%$  e  $0,63 \text{ mg g}^{-1}$ . Em comparação da eficiência da regeneração, os valores mostram que houve uma queda de 28,39% no  $Q_e$  da adsorção quando foi utilizada a Calcinação e de 59,35% na complexação, logo, se mostra mais eficaz para ser aplicada com o propósito de regenerar a Palygorskita. Portanto, espera-se que para a técnica da Pirólise, o Glifosato tenha conseguido uma maior dessorção, possibilitando a regeneração melhor do mineral para os novos ciclos.

## 5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir dos cálculos, que os dois métodos (Complexação e Pirólise) apresentados no estudo são eficientes na dessorção do Glifosato. Entretanto, em comparação da eficiência da regeneração, os valores mostram que houve uma queda de 28,39% no  $Q_e$  da adsorção quando foi utilizada a Calcinação e de 59,35% na complexação, logo, se mostra mais eficaz para ser aplicada com o propósito de regenerar a Palygorskita.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPERJ pela bolsa e auxílio financeiro ao projeto, a Co-orientadora e Doutoranda Tainara de Assis (PEMM-UFRJ) e ao meu Orientador Dr. Luiz Carlos Bertolino por me darem todo o suporte necessário, ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CETEM pela infraestrutura laboratorial e aos técnicos do CETEM.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J. Glifosato de A a Z: Agrotóxico Mais Utilizado na Produção de Algodão é Associado a Mais de 26 Doenças. Modifica, Revista eletrônica, 15 de outubro de 2022. Disponível em: <https://www.modifica.com.br/glifosato-agrotoxico-algodao-26-doencas/#:~:text=Estudos%20dos%20C3%BAltimos%20anos%20relacionam,de%20fetos%20e%20mortalidade%20infantil.>

ASSIS, T.C. Modificação da Palygorskita da Região de Guadalupe-PI para a Remediação Ambiental. 2023. p.131. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2023.

BERTOLETTI, E. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais na grande São Paulo. Ciência e Cultura, 1990. p. 271-277.

CARRANÇA, T.O. Agrotóxico mais usado do Brasil está associado a 503 mortes infantis por ano. BBC NEWS, São Paulo, Revista eletrônica, 27 de maio de 2021. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-57209799#:~:text=V%C3%ADdeos-,Agrot%C3%B3xico%20mais%20usado%20do%20Brasil%20est%C3%A1%20associado%20a,infantis%20por%20ano%2C%20revela%20estudo&text=O%20glifosato%20C3%A9%20o%20agrot%C3%B3xico%20mais%20popular%20do%20Brasil.>

COURS, A.T. Q & A on Glyphosate. International Agency for Reserach on Cancer, IARC, 16 de março de 2016. Disponível em: [https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/11/QA\\_Glyphosate.pdf](https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/11/QA_Glyphosate.pdf).

COUTINHO, C.F.B; MAZO, L.H. Complexos metálicos com herbicida Glifosato: Revisão. Química Nova, vol. 28, n. 6, p 1038-1045, 2005.

NODARI, O.R.; HESS, C.S. Campeão de vendas, cientificamente o Glifosato é um agrotóxico perigoso. Revista eletrônica de extensão 2020; 17 (35); 2-18.

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. p. 21-23.

RODRIGUES, P.V.; SILVA, F.A.N.G.; PONTES, F.V.M.; BARBATO, C.N.; TEIXEIRA, V.G.; ASSIS, T.C.; BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C.; Adsorption of Glyphosate by Palygorskite. 2022. p. 13. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2022.

YILMAZ et al., 2004; ANIRUDHAN et al., 2007; PAIVA et al., 2008; KOSWOJO et al., 2010; SAKAR et al., 2012b; ZHUANG, et al., 2017. Incompleto.

WANG, C.C.; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 280, p.27-35, 2004.

WANG, C.C; WANG, S; ZHU, Y; MA. R. The improvement of inverted perovskite solar cells by the introduction of CTAB into PEDOT:PSS. Journal Solar Energy, vol. 188, p.28-34, 2019.