



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SIMONE NASCIMENTO DA SILVEIRA**

**Avaliação do processo dessortivo de glifosato em palygorskita  
organofilizada**

**RIO DE JANEIRO**

**2023**

**SIMONE NASCIMENTO DA SILVEIRA**

**Avaliação do processo dessortivo de glifosato em palygorskita  
organofilizada**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto  
Química Universidade Federal do Rio de Janeiro, como  
requisito parcial para a obtenção do título de bacharel  
em Química.

Orientadora: Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co-orientadora: Annelise Casellato

**RIO DE JANEIRO**

**2023**

Ficha catalográfica

**Silveira, Simone Nascimento da.**

Avaliação do processo dessortivo de glifosato em palygorskita organofilizada.

Simone N.da Silveira -2023.

60 f .: il.

Orientadora: Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co-Orientadora: Annelise Casellato

Trabalho de conclusão de curso (Graduação - Bacharelado em Química) –

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

**SIMONE NASCIMENTO DA SILVEIRA**

Avaliação do processo de dessortivo de glifosato em palygorskita organofilizada

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de bacharel em química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química.

Rio de Janeiro, 20 de julho de 2023

---

Prof<sup>ª</sup>.Dr<sup>ª</sup>.Fernanda Arruda Nogueira da Silva

IQ/UFRJ

orientadora

---

Prof<sup>ª</sup>.Dr<sup>ª</sup>.Annelise Casellato

IQ/UFRJ

co-orientadora

---

Prof<sup>ª</sup>.Dr<sup>ª</sup>.Carla Napoli Barbado

IFRJ – Campus Duque de Caxias

---

Ms.Tainara Cristina de Assis

COPPE-UFRJ

---

Prof. Dr. Roberto Salgado Amado

IQ/UFRJ

## **Agradecimentos**

A Deus pela oportunidade de aprendizado, aos meus pais que me apoiaram sempre nos momentos mais difíceis da graduação me incentivaram a nunca desistir de concluir a graduação por mais que parecesse um sonho distante.

A minha orientadora Fernanda e a coorientadora Anne pela dedicação, carinho e paciência. Obrigado pela orientação e os ensinamentos da orientação deste trabalho.

Ao Bertolino por me ter recebido no CETEM e pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa.

Ao grupo de professores pela troca de informações e aprendizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da UFRJ, em especial Júlio, Rhiel, Thiago e Rosa pelo conhecimento transmitido durante as aulas didáticas.

Ao CETEM pela estrutura laboratorial e seus funcionários, estudantes e técnicos. Meu obrigada a Tainara pela ajuda e ensino no laboratório e compartilhamento de conhecimento.

Aos meus amigos da UFR Michelle, Rômulo, Natacha, Evely, Natalia, Francinaldo e Cristiane pelo incentivo e estudo em grupo antes das provas. Agradeço a todos os monitores de todas as disciplinas.

Aos amigos da igreja pelas orações em todas as fases da faculdade, dentre eles: Rose, Gustavo, Christiane, Meyre, Mayara, Edson, Vitor, Roberta, Maiara, Jaime, Carlos, Edileuza, Karen, Vinícius, Thaynã etc.

## Resumo

O glifosato é um herbicida organofosforado utilizado mundialmente na agricultura. O aumento do uso do glifosato está associado a uma variedade de doenças humanas, o que torna a remediação desse herbicida importante. Estudos revelam que a palygorskita pode ser usada para a remoção de glifosato em meio aquoso por meio do processo de adsorção. A palygorskita é um argilomineral que contém em sua composição silicatos de alumínio e de magnésio hidratado, qualificado por uma morfologia microfibrosa com carga superficial negativa. Para isso, é necessário organofilizar a palygorskita com o uso de um surfactante catiônico que promova a alteração de sua carga superficial de negativa para positiva e, desse modo, a interação com o glifosato. Este trabalho teve como objetivo avaliar a interação do herbicida glifosato adsorvido em palygorskita organofilizada e íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa. A organofilização da palygorskita foi realizada com a adição do surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), seguindo o procedimento desenvolvido por Rodrigues, 2020. As amostras de palygorskita antes e após a organofilização com CTAB durante 8h e 16h foram caracterizadas por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e de medidas de cargas superficial por potencial Zeta (PZ). Os resultados de IV indicaram que as bandas características do argilomineral palygorskita permanecem inalteradas após a organofilização e foram observadas bandas das deformações axiais dos carbonos secundários do CTAB. A análise de carga superficial mostrou a mudança na carga das amostras e foi possível observar que o aumento do tempo de contato favorece o aumento do valor positivo do potencial Zeta, na faixa de pH estudada, entre 2 e 12. Os ensaios de adsorção (por 2 h) de glifosato na palygorskita organofilizada com CTAB por 8 e 16 h, removeram 36,1% e 47,9% de glifosato contido em solução aquosa, respectivamente. Ensaios de adsorção no qual o tempo de adsorção foi de 24 h, o percentual de glifosato adsorvido em solução aquosa foi de 96%. Após a adsorção de glifosato, as amostras (palygorskita organofilizada por 16 h com glifosato adsorvido) entraram em contato com solução aquosa de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . A complexação entre o glifosato e os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , ocorreu em maior extensão, quando a concentração de cobre (II) foi de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , o pH 6,00 e o tempo de 2 h promovendo uma remoção de 87% de glifosato do argilomineral. Assim, o estudo ilustra a formação de um complexo entre o cobre (II) e o glifosato, que promove a regeneração do argilomineral palygorskita e a remediação do glifosato e do cobre (II) no ambiente.

Palavras-chave: Argilomineral, cetil trimetil amônio, complexação, cobre (II), solução aquosa

## ABSTRACT

Glyphosate is an organophosphate herbicide used in agriculture worldwide. The increase in the use of glyphosate has been linked to a number of human diseases, so remediation of this herbicide is important. Studies have shown that palygorskite can be used for the removal of glyphosate in aqueous media by an adsorption process. Palygorskite is a clay mineral containing hydrated aluminum and magnesium silicates characterized by a microfibrillar morphology with a negative surface charge. For this purpose, it is necessary to organophilize the palygorskite by using a cationic surfactant that promotes the change of its surface charge from negative to positive and thus interaction with glyphosate. The aim of this work was to evaluate the interaction of glyphosate herbicide adsorbed on organofiltered palygorskite and  $\text{Cu}^{2+}$  ions in aqueous solution. The organophilization of palygorskite was performed with the addition of the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) according to the procedure developed by Rodrigues, 2020. The palygorskite samples before and after organophilization with CTAB for 8h and 16h were characterized by infrared (IR) vibrational spectroscopy and surface charge measurements by zeta potential (ZP). The IR results showed that the characteristic bands of the palygorskite clay mineral remained unchanged after organophilization, and bands from the axial deformations of the secondary carbons of CTAB were observed. The surface charge analysis showed the change of the charge of the samples, and it was observed that the increase of the positive value of the Zeta potential, in the pH range studies, between 2 and 12. The glyphosate adsorption tests on the palygorskite organofiltered with CTAB for 8 and 16h removed 36,1% and 47,9% of the glyphosate contained in the aqueous solution, respectively. Adsorption tests in which the adsorption time was 24 h, the percentage of glyphosate adsorbed in aqueous solution was 96%. After glyphosate adsorption, the samples (palygorskite organophilized for 16 h with adsorbed glyphosate) were in contact with an aqueous solution of  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Complexation was more pronounced at a copper (II) ions concentration of  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH of 6,00, and a contact time of 2h, which promoted 87% removal of glyphosate from clay mineral. Thus, the study illustrates the formation of a complex between copper (II) and glyphosate, which promotes the regeneration of the palygorskite clay mineral.

Keywords: Clay mineral, cetyl trimethyl ammonium, complexation, copper (II), aqueous solution.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação de um tetraedro $[\text{SiO}_4]$ (a) que, ao compartilhar vértices com outros tetraedros, forma uma folha tetraédrica (b), e de um octaedro $[\text{M}(\text{OH})]$ (c) que, ao compartilhar arestas com outros octaedros, forma uma folha octaédrica (d).....	15
Figura 2- A Argilominerais com lamelas do tipo 2:1 ou T:O:T e que apresentam carga elétrica. B: arranjo de lamelas sobrepostas e intercaladas com cátions.....	16
Figura 3- Estrutura do tipo 2.1 da palygorskita.....	18
Figura 4- Estrutura da palygorskita.....	19
Figura 5- Ilustração esquemática do empilhamento das lamelas de uma argila 2:1, tipo palygorskita, enfatizando os cátions trocáveis presentes nos canais, na forma de esferas vermelhas.....	20
Figura 6- Esquema do processo de organofilização de argila lamelar com surfactante catiônico.....	21
Figura 7- Sítios ativos dos argilominerais: sítios hidrofóbicos. intercalação por troca iônica de cátions orgânicos de cadeias longas como cetiltrimetilamônio.....	22
Figura 8- A substituição dos cátions trocáveis dos canais pelo surfactante catiônico.....	23
Figura 9- Representação esquemática da organofilização da montmorilonita.....	24
Figura 10- Tipos de agrotóxicos segundo a praga a ser combatida. Esse gráfico é ilustrativo para facilitar a visualização e o entendimento quanto aos tipos de pesticidas.....	24
Figura 11- Fórmula estrutural do herbicida glifosato.....	28
Figura 12- Etapas de dissociação do glifosato.....	30
Figura 13- Diagrama de espécies Cu (II)- glifosato (pH 1 a 14), sendo $F_i$ a fração da espécie do meio.....	34
Figura 14- Estrutura molecular do $\text{CuL}^-$ . Od representa um átomo de oxigênio distal (ou seja, não ligado ao átomo de cobre (II)).....	35
Figura 15- Diagrama de blocos referente à organofilização.....	37
Figura 16- Em (A) Ensaio de adsorção e, em (B), após a filtração o sobrenadante é encaminhado para quantificação.....	38



Figura 17--(A). Espectros no infravermelho na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  da amostra de palygorskita menor que 20 $\mu\text{m}$  e amostras de palygorskita organofilizada com CTAB por 8 e 16 h. (B) Curvas de medidas de carga superficial por potencial Zeta na faixa de pH de 2-12, da amostra de palygorskita menor que 20 $\mu\text{m}$  e das amostras de palygorskita organofilizadas com CTAB por 8 e 16 h..... 43

Figura 18- Comparação dos percentuais de complexação de glifosato com cobre (II) na faixa das condições experimentais analisadas (■) e os valores calculados pela Equação 5 (O). As barras de erro são intervalos de confiança calculados usando o Student Distribution e o nível de confiança é de 95%..... 53

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Cronologia do aparecimento e desenvolvimento dos inseticidas.....	26
Tabela 2- Classificação toxicológica padrão.....	27
Tabela 3- Classificação toxicológica .....	28
Tabela 4- Propriedades físico-químicas do herbicida glifosato.....	29
Tabela 5- Constantes de estabilidade (log K) de complexos metálicos com glifosato.....	32
Tabela 6- Variáveis independentes com seus níveis e o ponto central do planejamento experimental $2^3$ . .....	39
Tabela 7- Valores dos níveis adotados para as variáveis estudadas no planejamento fatorial $2^3$ com ponto central.....	40
Tabela 8- Condições experimentais dos ensaios de adsorção, de acordo com o planejamento experimental $2^{(3)}$ , com o ponto central.....	41
Tabela 9- Concentração inicial de glifosato em solução e o percentual de adsorção determinado para as amostras organofilizadas com CTAB por 8 e 16h.....	46
Tabela 10- Concentração de glifosato após os ensaios de dessorção com o íon cobre (II).....	47
Tabela 11- Valores dos parâmetros do modelo (Equação 1) obtidos para o processo de dessorção de glifosato na palygorskita organofilizada por 16h.....	48
Tabela 12- Percentuais de adsorção (%) de glifosato em palygorskita organofilizada das 11 amostras (réplicas) segundo as condições experimentais descritas no item 4.2.....	49
Tabela 13- Porcentagem de complexação (%) de glifosato com íons $\text{Cu}^{2+}$ , os ensaios foram submetidos em um planejamento experimental $2^3$ com triplicata no ponto central.....	51
Tabela 14- Parâmetros estimados (efeito) dos valores experimentais da complexação (%) de glifosato com $\text{Cu}^{2+}$ .....	52

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
2.1 Argila.....	14
2.1.1 Palygorskita.....	17
2.1.2 Palygorskita Organofilizada.....	21
2.2 Agrotóxicos.....	24
2.3 Complexo de cobre (II) com glifosato.....	32
<b>3 OBJETIVO.....</b>	<b>35</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 Organofilização da palygorskita.....	36
4.2 Ensaio de adsorção de glifosato.....	37
4.3 Ensaio investigativo da interação da palygorskita com o glifosato adsorvido e os íons $\text{Cu}^{2+}$ em solução aquosa.....	38
4.4 Ensaio de complexação entre o glifosato e os íons $\text{Cu}^{2+}$ em solução aquosa.....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
5.1 Organofilização da palygorskita.....	42
5.2 Ensaio de Adsorção de Glifosato.....	45
5.3 Ensaio investigativo da interação da palygorskita com o glifosato adsorvido e os íons $\text{Cu}^{2+}$ em solução aquosa.....	46
5.4 Ensaio de complexação entre o glifosato e os íons $\text{Cu}^{2+}$ em solução aquosa.....	48
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O glifosato possui fórmula química  $C_3H_8NO_5P$  e é um herbicida inibidor enzimático utilizado mundialmente na agricultura. Foi descoberto em 1970 por um grupo de cientistas da companhia Monsanto (EUA) liderados pelo J. Franz (TONI et.al., 2006). É um organofosforado, predominantemente, aniônico em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002).

O aumento do uso do glifosato apresentou uma correlação entre uma variedade de doenças humanas, entre elas o câncer, danos renais e condições mentais como autismo, doença de Alzheimer e doença de Parkinson (FORTES ET AL., 2016; JAYASUMANA ET AL., 2014, MÉNAGE ET AL., 2015b; SWANSON ET AL., 2014).

A toxicidade oral aguda do glifosato para animais terrestres é baixa, com a DL50 (quantidade de substância capaz de matar 50% dos animais de um lote utilizados para experiência) variando de 800 a  $> 5.000 \text{ mg kg}^{-1}$ , de peso corporal para diferentes espécies de animais (MCCOMB ET.al., 2008; WHO, 2009), no entanto há um aumento crescente no interesse em estudar os potenciais efeitos crônicos do glifosato.

A adsorção do glifosato pelo solo ocorre por diferentes motivos, entre eles, a presença de matéria orgânica, os óxidos de ferro e de alumínio e, também, as argilas. Assim, o grupo fosfato do glifosato se liga aos metais constituintes dos solos e com as argilas. Caso seja adsorvido pelas argilas, o glifosato pode permanecer como resíduo ligado no meio ambiente até a sua completa mineralização, o que pode ocorrer durante dias ou meses, dependendo das características do solo (textura, pH, conteúdo de carbono orgânico, dentre outras). A dessorção do glifosato pelo fosfato nos solos depende, principalmente, de troca catiônica, da quantidade de argilas presentes, da quantidade de fosfato e do pH do solo. O fosfato pode deslocar o glifosato adsorvido sobre os solos, podendo ocasionar uma diminuição na produtividade de certas plantas (TONI et al., 2006).

O glifosato pode interagir com metais de transição contidos em efluentes aquosos devido aos grupos doadores de elétrons presentes em sua estrutura (UNDABEYTIA et.al., 2002). Quando o glifosato entra em contato com cátions metálicos, coordena-se a partir de seus grupos doadores, amino, carboxilato e fosfanato formando complexos estáveis devido à presença de dois anéis quelatos de cinco membros em sua estrutura. Os íons metálicos presentes no solo, embora importantes para as culturas, em concentrações excessivas podem ser tóxicos para as plantas. A formação dos complexos estáveis impede a ação tanto do herbicida quanto dos metais no solo,

reduzindo os índices de contaminação do ambiente (COUTINHO e MAZO, 2005, ZHUO, et.al., 2017).

Estudos atuais revelam que os argilominerais podem ser usados para a remoção de glifosato em afluente aquoso (Rodrigues et al., 2023). Os argilominerais possuem características que os tornam bons adsorventes, entre elas, a capacidade de troca catiônica, o isomorfismo e a elevada área superficial (REZENDE, 2009).

Argilominerais são rochas constituídas por silicatos de alumínio, de ferro e de magnésio hidratados com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), que foram concebidos por folhas contínuas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. (COELHO et.al., 2007).

A palygorskita é um argilomineral, comumente chamada de atapulgita, com fórmula química  $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . Sua estrutura cristalina é formada por uma camada octaédrica de óxido de magnésio (MgO) entre duas camadas tetraédricas de óxidos de silício ( $SiO_2$ ), podendo apresentar substituições isomórficas, sendo as mais comuns as de  $Si^{4+}$ , dos tetraedros, por cátions trivalentes ( $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) e de  $Al^{3+}$ , dos octaedros, por cátions divalentes ( $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ), que apresenta uma carga superficial negativa (GALAN, 1996, HADEN; SCHWINT, 1967, LUZ e ALMEIDA, 2005).

A palygorskita possui uma estrutura com cristais alongados com hábito fibroso, elevada área superficial (125 a  $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e capacidade de troca catiônica entre 30 e  $50 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$  (HUGGINS et al., 1962, MURRAY, 2006) o que cooperam para a sua aplicação como adsorvedor de contaminantes (SARKAR et al., 2012).

O processo de organofilização da palygorskita consiste em modificar a sua carga superficial de negativa para positiva e assim, proporcionar uma interação efetiva com o glifosato, já que este está presente na sua forma aniônica em meio aquoso (XI et al., 2010, Rodrigues et al., 2023).

O propósito deste trabalho de conclusão de curso foi avaliar amostras de palygorskita organofilizadas contendo glifosato adsorvido e então promover a interação do glifosato com íons  $Cu^{2+}$ , a fim de possibilitar a dessorção do glifosato da superfície do argilomineral, ou a formação do complexo na superfície da palygorskita diminuindo a atividade dos dois componentes no ambiente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

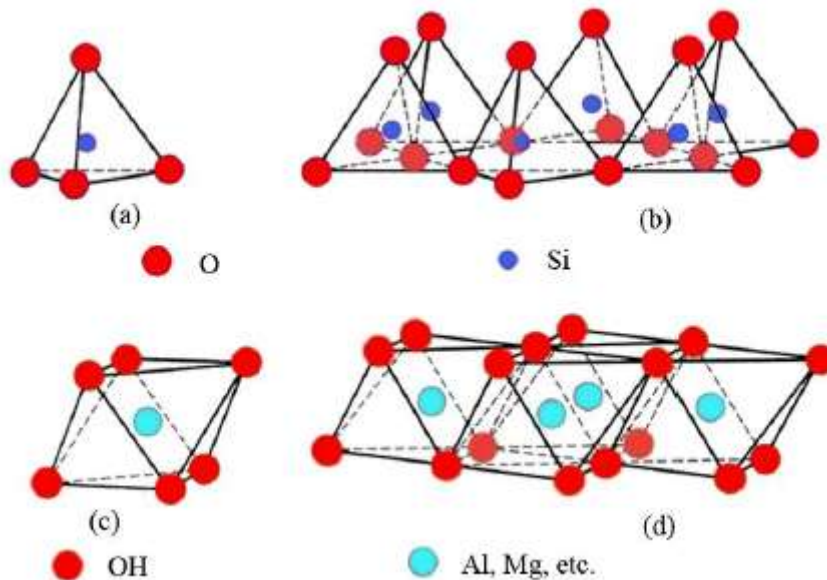
### 2.1 Argila

Argilas são classificadas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, apresentam plasticidade quando umedecidos com água. A expressão argilas descreve as partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e entre elas existem diferentes espécies de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. Pode-se dizer que o uso de argila vem se destacando devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, o baixo preço e a abundância das reservas mundiais (NETO et al., 2009).

O baralho de cartas é uma representação que se refere à estrutura da argila, esse empilhamento de cartas forma uma estrutura que possui lamelas cristalinas nanométricas quase bidimensionais. Os argilominerais são compostos organizados em lamelas e com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), sendo a maioria formados essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2  $\mu\text{m}$ . As folhas cristalinas que formam através de cada lamela pelo arranjo de dois tipos de estrutura, entre elas octaédricas e tetraédricas (NETO et al., 2009).

Os diversos grupos de argilas (Figura 1) são estabelecidos conforme as folhas tetraédricas e octaédricas se arrumam, formando as lamelas: 1:1 ou T:O – este formato representa que apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica e estão presentes os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos (COELHO et al., 2007); e 2:1 ou T:O:T – este formato representa que apenas uma folha octaédrica está ensanduichada no meio de duas folhas tetraédricas, e estão presentes nos grupos: do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas (ANAISSI et al., 2009; GUERRA et al., 2007; GRIM, 1953), da clorita; da palygorskita – sepiolita (YARLAGADDA et al., 1995; NETO et al., 2009).

Figura 1- Representação de um tetraedro  $[\text{SiO}_4]$  (a) que, ao compartilhar vértices com outros tetraedros, forma uma folha tetraédrica (b), e de um octaedro  $[\text{M}(\text{OH})]$  (c) que, ao compartilhar arestas com outros octaedros, forma uma folha octaédrica (d).



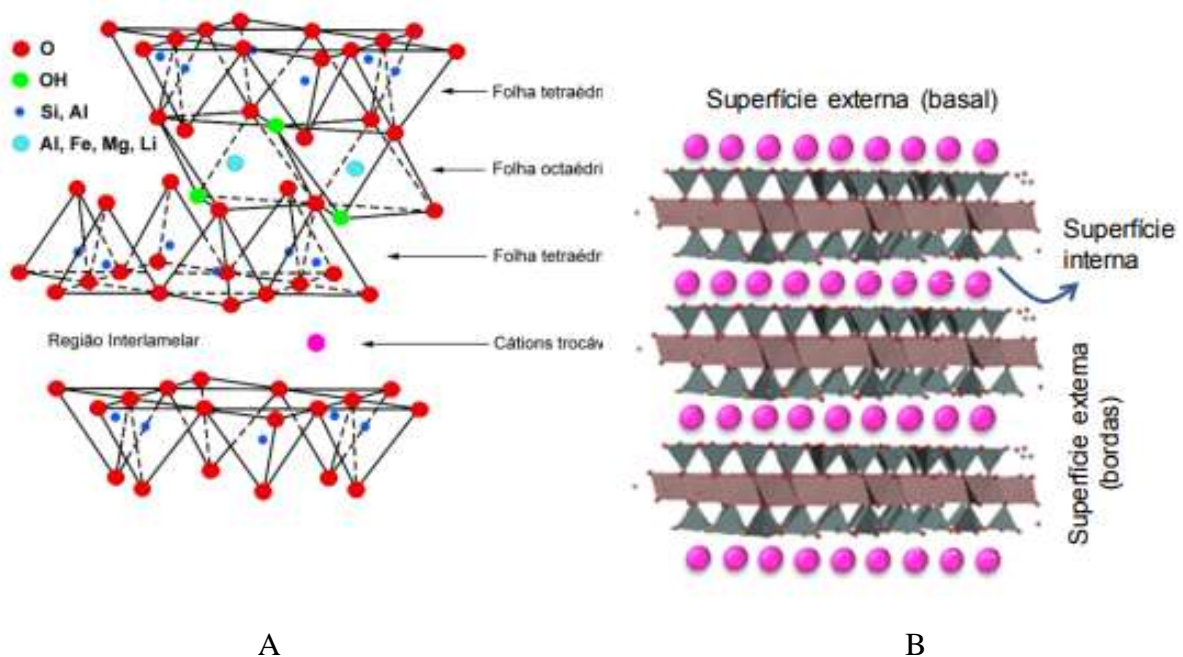
Fonte: ANA, PATRÍCIA, VERA, 2015

As folhas tetraédricas são unidades  $[\text{SiO}_4]$  que formam anéis hexagonais, pelo compartilhamento com os vizinhos tetraédricos, de três dos quatro átomos de oxigênio. Esse arranjo é denominado de folha siloxano ou folha tetraédrica (T), que se liga a uma (ou duas) folhas formadas por octaedros, denominada folha octaédrica (O), através do comportamento dos átomos de oxigênio (MANGONI et al., 2015).

A substituição parcial dos elementos nos centros tetraédricos e/ou octaédricos ocorre por outros de raio semelhante e por causa do menor estado de oxidação. No entanto, essas camadas têm sua origem eletricamente neutra ou apresentam uma carga negativa. Deste modo, o silício geralmente é substituído por alumínio na folha tetraédrica enquanto o alumínio é substituído por magnésio na folha octaédrica. Essa substituição é chamada de isomórfica porque os elementos possuem valores de raios próximos, não causando grandes distorções na estrutura do material. Contudo, a carga negativa das lamelas é neutralizada pela intercalação de íons positivos no espaço interlamelar, Figura 2 (A). As lamelas se sobrepõem em um arranjo face a face, formando agregados chamados de tactóides, como mostra a Figura 2 (B), e definindo uma superfície externa,

que compreende o plano basal e as bordas ou arestas, e uma superfície interna, que é a junção da lamela e do espaço interlamelar (MANGONI et al., 2015).

Figura 2- A Argilominerais com lamelas do tipo 2:1 ou T:O:T e que apresentam carga elétrica. B: arranjo de lamelas sobrepostas e intercaladas com cátions



Fonte: ANA, PATRÍCIA, LEOPOLDO, VERA, 2015

A argila abrange vasto campo de utilização, tais como: tijolos, telhas, artigos de cerâmica vermelha, em louças e porcelanas, fornece sílica, alumina e ferro para formação dos constituintes do cimento *Portland*; está presente em lamas para lubrificação de brocas usadas na sondagem de petróleo; além disso, argilas são também usadas como carga na indústria de plásticos, tintas e produtos farmacêuticos (AGUIAR et al., 2002); Podemos ainda descrever os processos adsorptivos em que as argilas costumam apresentar capacidade de troca catiônica se refere a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície de seus cristais, nos espaços intermoleculares ou em outros espaços no interior de sua estrutura, por outros cátions existentes nas soluções aquosas, o isomorfismo seria a substituição iônica completa da estrutura de um grupo isoestrutural (cristais com a mesma forma externa) e, por último, possui uma estrutura cristalina que lhe confere uma grande área superficial (REZENDE et al., 2009).

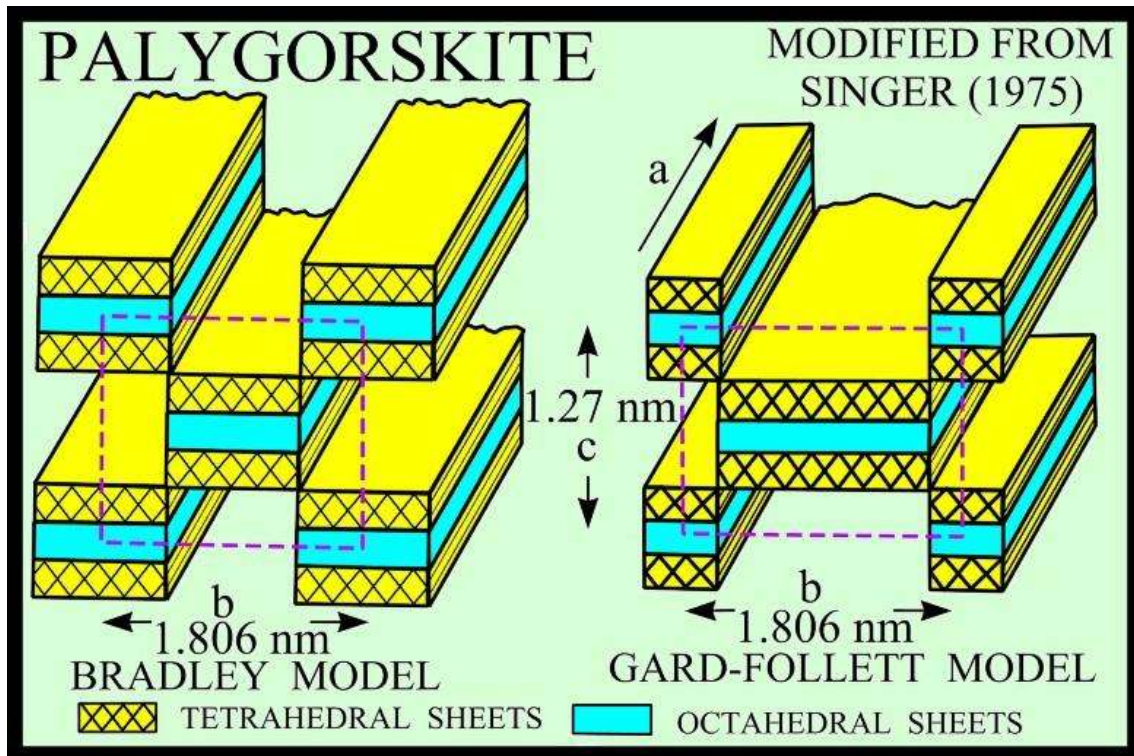


### 2.1.1 Palygorskita

As primeiras amostras de palygorskita foram descobertas no ano de 1935 em Attapulgis, Georgia (EUA) e em Mormoiron, França. O nome atapulgita foi dado pela primeira vez por Lapparent. Os estudos de Lapparent conduziram a pensar que a descoberta da palygorskita em 1861 nos Montes Urais (União Soviética) fossem diferentes das primeiras amostras. A identidade estrutural das duas argilas foi provada que esses minerais dizem respeito a uma mesma espécie mineral, sendo assim, técnicas mais adequadas (difração de raios X, microsonda eletrônica e análise termodiferencial) levaram à confirmação de se tratar da mesma espécie (HADEN e SCHWINT, 1967; LUZ, ALMEIDA, 1988).

A palygorskita é um mineral que contém argila em abundância, qualificado por uma morfologia microfibrada, cuja célula unitária é  $(\text{Mg,Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A sua estrutura cristalina se assemelha a uma parede canalizada, onde falta cada segundo tijolo, formando uma rede de tiras que são unidas apenas ao longo das bordas. Esta rede consiste em uma camada octaédrica de óxido de magnésio (MgO) entre duas camadas tetraédricas de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), ordenadas de forma hexagonal, sendo, portanto, um argilomineral do tipo 2:1 (Figura 3) (HADEN, SCHWIN, 1967; GALLAN, 1996; LUZ, ALMEIDA, 2005).

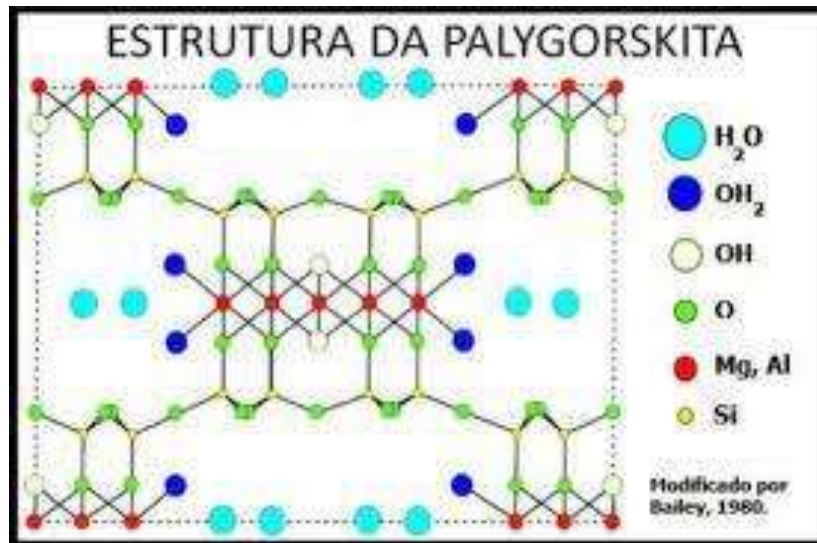
Figura 3- Estrutura do tipo 2.1 da palygorskita



Fonte: <http://pubs.usgs.gov/openfile/of01-041/htmldocs/images/palstru.jpg> acessado em 24/04/2023 às 12h05.

A Figura 4 descreve que a folha octaédrica é descontínua a cada inversão de  $180^\circ$ , a cada sequência de 4 tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Os átomos de oxigênio nos octaédricos na borda das fitas são coordenados aos cátions apenas no lado da fita e o equilíbrio de cargas se deve aos prótons, água coordenada e um pequeno número de cátions trocáveis. Cada fita é ligada à próxima inversão de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ao longo de um conjunto de ligações  $\text{SiO}$  (Figura 4). Assim, os vértices tetraédricos apontam em direções opostas em fitas adjacentes. Esta estrutura cristalina resulta em canais abertos ( $1,81 \times 1,27 \text{ nm}$ ), formando cristais alongados de hábito fibroso (GALAN,1996; HADEN, SCHWINT,1967; MURRAY,2000; LUZ e ALMEIDA,2005).

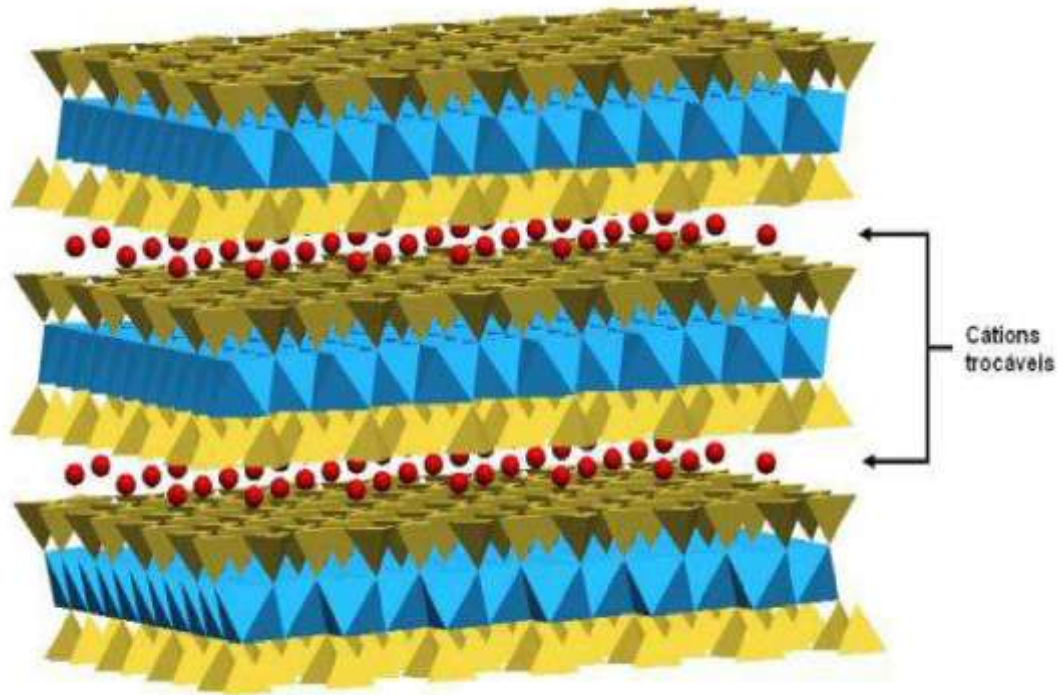
Figura 4- Estrutura da palygorskita.



Fonte: <http://pubs.usgs.gov/openfile/of01041/html/docs/images/palstru.jpg> acessado em 24/04/2023 às 12h07.

A palygorskita pode sofrer substituição isomórfica entre as duas camadas de tetraedros de Si<sup>4+</sup> os quais podem ser trocados por cátions trivalentes (Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>), e Al<sup>3+</sup> na camada octaédrica são trocados por cátions divalentes (Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>), esta substituição na camada octaédrica que resulta em um excesso de cargas negativas. Essa carga negativa é compensada pelos cátions presentes no espaço intermolecular (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>). (Figura 5). (OLIVEIRA et.al., 2010; SIMÕES et.al.,2017).

Figura 5- Ilustração esquemática do empilhamento das lamelas de uma argila 2:1, tipo palygorskita, enfatizando os cátions trocáveis presentes nos canais, na forma de esferas vermelhas.



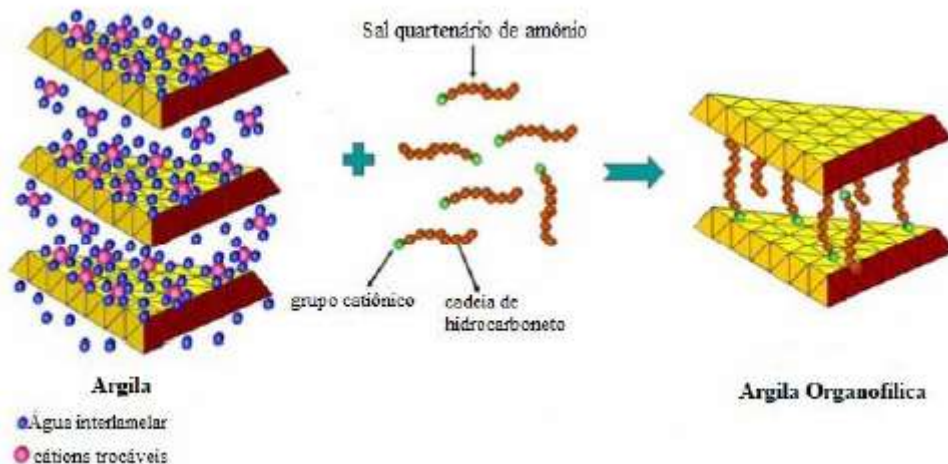
Fonte: (SIMÕES, 2017), adaptado de Carastan, 2007.

A existência de microporos e canais na estrutura da palygorskita, o tamanho das partículas ( $\leq 37\mu\text{m}$ ) e o hábito fibroso são características fundamentais que lhe conferem uma elevada área superficial ( $125$  a  $210\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) que, aliados a sua capacidade de troca catiônica de  $30$  a  $50$  meq  $100\text{g}^{-1}$ , atribui à palygorskita uma série de aplicações nas indústrias, entre elas, destacam-se: descorante de óleo, refino e processamento químico de derivados de petróleo, carga para diversos produtos industriais (tintas, farmacêuticos, defensivos agrícolas, absorventes para limpeza de pisos, adesivos e colas), agente tixotrópico, estabilizante para cargas plásticas, *pet litter* (absorventes de despejos fisiológicos de animais domésticos), purificação de água doméstica, suporte catalítico e em fluidos para perfuração de poços de petróleo, dentre outras. O uso da palygorskita tem aplicação direta para remoção de metais potencial, ente tóxicos onde tem-se destacado (GALAN,1996; RHOUTA,et al., 2013; STEPHEN,2011; WANG e WANG, 2019).

### 2.1.2 Palygorskita Organofilizada

A palygorskita apresenta carga superficial negativa que associada às suas características supracitadas lhe confere a capacidade de remover os cátions (PAIVA et al., 2008). No entanto, para a remoção de ânions é necessário realizar o processo de organofilização (Figura 6) que consiste na modificação de sua carga superficial de negativa para positiva com o uso de um surfactante catiônico, o qual promove esta modificação além de torná-la menos hidrofílica. (PAIVA et al., 2008).

Figura 6- Esquema do processo de organofilização de argila lamelar com surfactante catiônico.

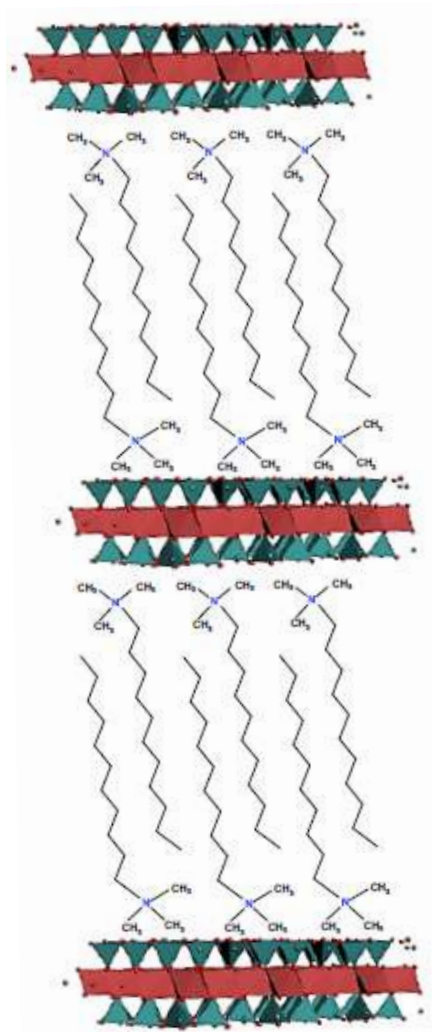


Fonte: MARTINS et al., 2007 (adaptado)

O íon quaternário de amônio de cadeia longa é um dos cátions mais empregados para a produção dessas argilas organofílicas. Os sítios hidrofóbicos ocorrem quando os cátions inorgânicos das argilas são substituídos por cátions orgânicos, como ilustrado na Figura 7. (COELHO et al., 2007) Esses sítios são responsáveis pela sorção de moléculas orgânicas. As propriedades coloidais e de adsorção de moléculas orgânicas são dependentes da composição química e das dimensões dos cátions orgânicos. As argilas organofílicas podem ser consideradas “solventes” eficientes de compostos orgânicos. Elas podem também agir como pilares moleculares, permitindo a adsorção seletiva de solutos orgânicos e, conseqüentemente, a criação de poros (MANGONI et al., 2015).

Essa troca catiônica empregando cátions orgânicos é a mais usada para modificar a superfície das argilas, tornando-as hidrofóbicas (MANGONI et al., 2015).

Figura 7- Sítios ativos dos argilominerais: sítios hidrofóbicos. intercalação por troca iônica de cátions orgânicos de cadeias longas como cetiltrimetilamônio.



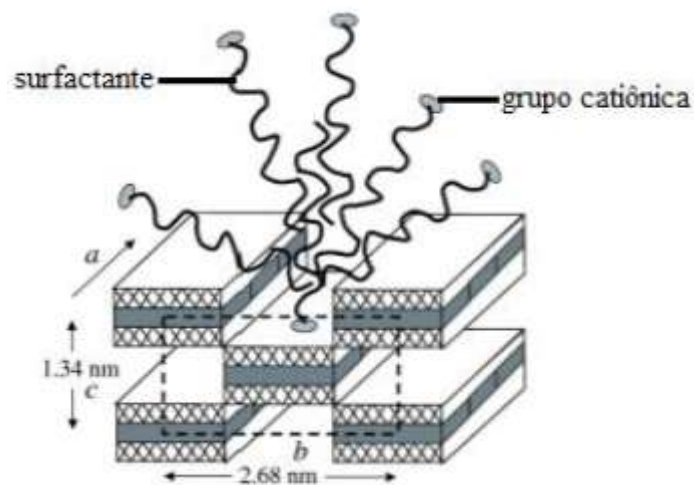
Fonte: Ana, Patricia, Vera, 2015

Pode-se concluir a partir da Figura 7 que é uma argila lamelar e suas ligações entre as camadas não são fortes, por isso elas podem se expandir após o uso do surfactante cetiltrimetilamônio. O surfactante brometo de cetil trimetil de amônio (CTAB) teria o espaço suficiente para entrada deste na argila lamelar provocando o inchamento dessa lamela. A entrada inclusive é mais fácil que na palygorskita, pois as ligações entre as camadas não são fortes, permitindo que o mineral seja expansível, enquanto que na palygorskita as ligações são mais fortes

entre as camadas, tornando o cristal mais duro e por causa disso se torna menos expansível. (DANA, 1970).

A estratégia para tornar a palygorskita organofílica consiste em trocar os cátions inorgânicos do espaço intermolecular por cátions orgânicos, ou seja, por um surfactante ou pela adsorção destes na superfície do argilomineral (Figura 8) (PAIVA, 2008; MANGONI et al., 2015).

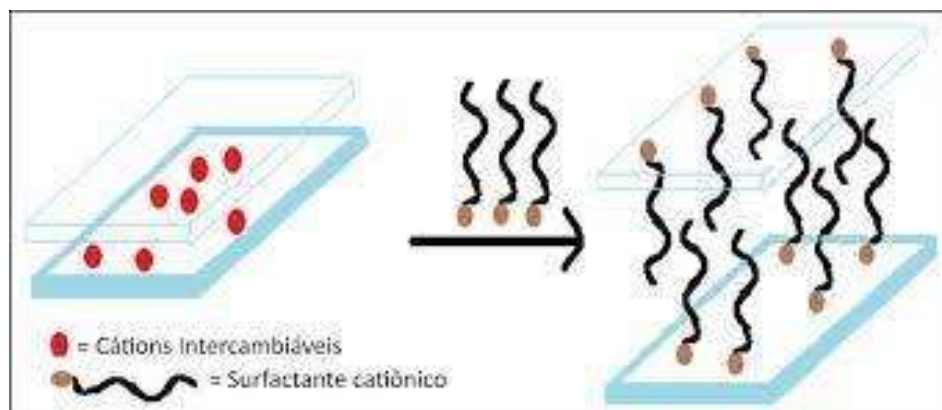
Figura 8- A substituição dos cátions trocáveis dos canais pelo surfactante catiônico.



Fonte: ZHUANG et al., 2019 (adaptados)

Entre as argilas estudadas tem-se a montmorilonita, que é reconhecida por ser um adsorvente. O processo de organofilização da montmorilonita (Figura 9) ocorre em três processos segundo WANG et al, 2004 . A primeira é a por meio da substituição dos cátions trocáveis pelos surfactantes catiônicos, o que contribui para a agregação das partículas. Depois, com o aumento da concentração de surfactantes catiônicos, estes são adsorvidos na superfície externa dos agregados por meio de troca catiônica e da interação hidrofóbica, na última etapa ocorre a modificação da carga superficial do argilomineral de negativa para positiva (WANG et al., 2004).

Figura 9- Representação esquemática da organofilização da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Majeed et al. (2013).

## 2.2 Agrotóxicos

A expansão dos agrotóxicos e a “revolução verde” fortaleceram a grande indústria nos dias de hoje.

Os agrotóxicos<sup>1</sup>, segundo classifica a Lei 7.802<sup>2</sup> de 1989, em seu artigo 2º, são:

[...] os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos [...] substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores decrescimento.

Agrotóxicos são produtos químicos sintéticos usados para matar insetos, larvas, fungos, carrapatos sob a justificativa de controlar as doenças provocadas por esses vetores e de regular o crescimento da vegetação, tanto no ambiente rural quanto urbano (BRASIL, 2002; INCA, 2021).

Figura 10- Tipos de agrotóxicos segundo a praga a ser combatida. Esse gráfico é ilustrativo para facilitar a visualização e o entendimento quanto aos tipos de pesticidas.





**Fonte:** <https://escolakids.uol.com.br/geografia/agrotoxicos.htm> acessado em 10/04/22 às 8h.

Tabela 1- Cronologia do aparecimento e desenvolvimento dos inseticidas.

<b>Inseticidas de primeira geração</b>
Inorgânicos : Enxofre,Arsênico,Fluoreto e ácido bórico
Orgânicos vegetais: Nicotina,Piretrinas naturais,Rotenona
Orgânicos minerais: Óleos minerais
<b>Inseticidas de segunda geração Orgânicos Sintéticos</b>
Clorados :Dicloro difenil tricloroetano(DDT), Aldrino, Dodecacloro, BHC(benzene hexacloride)
Fosforados: (não sintéticos) Diazinon, Dichorvos, DDPV
Carbamatos: (não sistêmicos) Propoxur, Bendiocarb, etc.
Piretróides:Deltametrina,Permetrina,Cypermotrina, Cyfluthrin,etc
<b>Inseticidas de terceira geração</b>
Biológicos : Fungos,Bactérias e Vírus
Fermônios: Goosylure, Grandlure e muscanone
<b>Inseticidas de quarta geração</b>
Hormônios e inibidores de crescimento: Diflubenzuron, Methoprene,Ciromazina,Hydroprene e juvabiona
<b>Inseticidas de quinta geração</b>
Antihormônios : Vegetal-Precocenos e Microrganismos Lactonas (Avermectin)

**Fonte:** Adaptado de AUGUSTO et al. (2012).

Os inseticidas podem ser organizados, cronologicamente, de acordo com o seu aparecimento e desenvolvimento (Tabela 1). Entre os inseticidas da primeira geração, alguns não são mais usados. Entre as exceções, tem-se o enxofre, o ácido bórico e o arsênio. Os de segunda geração são os mais comumente usados. Foram proibidos os clorados, devido ao seu elevado efeito residual no ambiente, os demais são amplamente empregados. Dentre os inseticidas de terceira geração, existem algumas formulações microbianas. Os feromônios são os mais específicos, apesar de não serem classificados como inseticidas. Temos ainda a quarta geração de inseticidas, como os juvenóides que atuam no processo de formação da cutícula do inseto (quitina), inibindo o seu crescimento. Por último, os inseticidas de quinta geração estão ainda em processo de desenvolvimento, na sua maior parte (AUGUSTO et al.,2012).

Existe uma classificação toxicológica que decorre da toxicidade dos produtos, cujo poder letal<sup>3</sup> é inferido sobre o ser humano. Assim, os produtos são separados em classes toxicológicas como apresentado na Tabela 2 (FREIRE, 2019). A classificação dos agrotóxicos em cada classe é determinada pela regulação do poder público (OPAS,1997). A Tabela 2 representa o padrão para a definição das classes toxicológicas e seu poder letal sobre o ser humano.

Tabela 2- Classificação toxicológica padrão.

Classe Toxicológica	Toxicidade	Dose Letal (50%)	Faixa Colorida
I	Extremamente tóxico	< 5 mg/kg	Vermelha
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50 mg/kg	Amarela
III	Medianamente tóxico	entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	Pouco tóxico	entre 500 e 5000 mg/kg	Verde

Fonte – Adaptado de FREIRE (2019)

<sup>3</sup>As avaliações para determinação da toxicidade seguem, quase sempre, o padrão Dose Letal a 50% (DL50). Define-se como DL50 a concentração atmosférica de uma substância química capaz de matar 50% da população de animais testados, num intervalo de tempo definido. Essa dose é medida em miligramas de substância em quilogramas de massa do animal testado (ZAMBRONE, 1986).

Especialistas da Organização das Nações Unidas (ONU) descreveram que cerca de 20 mil pessoas morreram anualmente no mundo vítimas de envenenamento agudo por pesticidas (BRASIL, 2002; INCA, 2021). De acordo com um estudo recente, 385 milhões de pessoas são afetadas por pesticidas. Nunca tantos pesticidas foram usados em todo o mundo como são hoje (HAFFMANS et al., 2022) No Brasil, 84,2 mil pessoas sofreram intoxicações após exposição a defensivos agrícolas entre 2007 e 2015, uma média de 25 intoxicações por dia, conforme dados do Relatório Nacional da

Vigilância em Saúde de População Expostas a Agrotóxicos 2018, elaborado pelo Ministério da Saúde. (VASCONCELOS, 2018)

Tabela 3- Classificação toxicológica

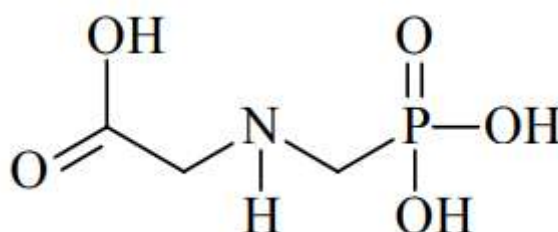
Classe	Classificação (ANVISA)	Cor da faixa	Classe	Classificação (IBAMA)
I	Extremamente tóxico	Vermelha	I	Altamente perigoso
II	Altamente tóxico	Amarela	II	Muito perigoso
III	Moderadamente tóxico	Azul	III	Perigoso
IV	Pouco tóxico	Verde	IV	Pouco perigoso

Fonte: <http://www.bio.ufpr.br/portal/pragasplantas/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Resumo-da-Classifica%C3%A7%C3%A3o-e-toxicologia-inseticidas.pdf>

### 2.2.1 Glifosato

O glifosato (N- (fosfometil) glicina) é uma molécula herbicida altamente eficaz, aniônica em meio aquoso e sendo classificado como um organofosforado (JUNIOR e SANTOS, 2002; ZHOU et al., 2017). A fórmula estrutural do glifosato é mostrada na Figura 11.

Figura 11- Fórmula estrutural do herbicida glifosato.



Fonte: Coutinho et al., 2008

Fonte: <https://www.scielo.br/j/qn/a/yNyGrTWjHPzFMhRxSYFwtSz/?lang=pt>. Acesso em 05/05/2023 às 9h 51.

As propriedades físico-químicas e toxicológicas deste herbicida estão descritas na Tabela 4.

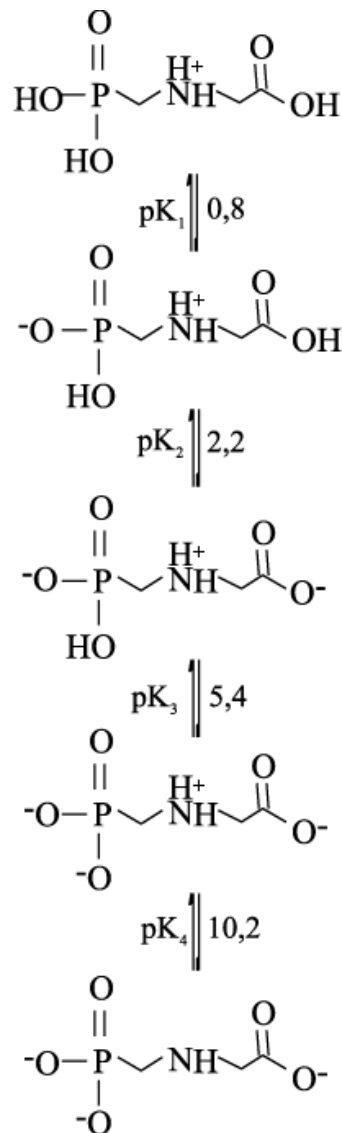
Tabela 4- Propriedades físico-químicas do herbicida glifosato.

Propriedades	Características
<i>Aparência</i>	Sólido incolor
<i>Nomenclatura (IUPAC)</i>	[N-(fosfonometil)-glicina]
<i>Peso Molecular</i>	169,1 g mol <sup>-1</sup>
<i>Solubilidade em água</i>	12 g L <sup>-1</sup> (20°C)
<i>Solubilidade em Solventes Orgânicos</i>	Insolúvel
<i>Ponto de Fusão</i>	200°C
<i>Pressão de Vapor (Pa)</i>	Desprezível
<i>Categoria Iônica</i>	Anfótero
<i>Classe Toxicológica</i>	III

**Fonte:** Coutinho et al.,2008

O glifosato possui um comportamento zwitteriônico, dependente do pH, possui quatro valores de pKa, sendo eles pKa<sub>1</sub>=0,8, pKa<sub>2</sub>=2,16, pKa<sub>3</sub>=5,46 e pKa<sub>4</sub>=10,14 de acordo com o grupo de dissociação (MORILLO et al., 1994). Como os grupos fosfatos e carboxílicos têm maior caráter ácido do que o amônio (AMARANTE JR. et al., 2002) a primeira dissociação consiste na perda de H<sup>+</sup> de um dos oxigênios do grupo H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a segunda consiste na perda de H<sup>+</sup> do grupo COOH do ácido carboxílico, a terceira do segundo oxigênio do grupo HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, e por fim, a desprotonação do grupo amino NH<sub>2</sub>. Sendo assim, verifica-se que o glifosato é predominantemente aniônico em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002). Desta forma, as etapas de dissociação previstas são apresentadas na Figura 12.

Figura 12- Etapas de dissociação do glifosato



**Fonte:** (JUNIOR e SANTOS, 2002)

O glifosato, na maioria dos casos, não é metabolizado pelas plantas pois atua inibindo a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato (EPSPs), que é responsável pela síntese dos aminoácidos essenciais. Desse modo, a concentração desse ingrediente ativo chega ao solo na sua forma original (TONI et al., 2006).

O glifosato é um herbicida aplicado na agricultura e em áreas não cultivadas (TONI et al., 2006). Este herbicida não é metabolizado pelas plantas, razão pela qual não apresenta seletividade (GARCIA, 2006). As aplicações do glifosato devem sempre ser dirigidas sobre as plantas daninhas, logo após o seu aparecimento e esse tipo de aplicação é classificado como pós-emergente (GALLI et al., 2005). Esse herbicida é absorvido lentamente pela folhagem e

transportado para os pontos de crescimento das plantas (translocados via floema) para atingir áreas remotas de contato de sua aplicação. Com isso, combate a proliferação das ervas daninhas. O glifosato é denominado um herbicida sistêmico, pois é aplicado diretamente nas folhas, e o mecanismo de ação ocorre dentro do organismo da planta e também longe do local em que o produto foi aplicado (MARCHI, et al., 2008).

A toxicidade do glifosato em mamíferos e pássaros é relativamente baixa. No entanto, sendo não seletivo, o largo espectro de atividade do herbicida leva à destruição de ambientes naturais e de fontes de alimento de alguns pássaros e anfíbios, levando à redução de populações. Os peixes e os invertebrados aquáticos são os mais sensíveis a este herbicida (AMARANTE JR et al., 2002).

O glifosato é um inibidor da enzima acetilcolinesterase em humanos, o que pode levar a perda cognitiva também (PATOCHA et al., 2005). Nas plantações de fumo (RJ, PR, SC e AL), os fumicultores encontram-se expostos à nicotina, absorvida pela pele através do manuseio das folhas de tabaco. No momento da colheita, as folhas amadurecem e são colhidas manualmente e carregadas junto ao corpo até o local onde são processadas. A absorção térmica ocorre principalmente nas primeiras horas da manhã quando as folhas estão molhadas, bem como os suores do corpo facilitam a absorção pela pele. Conhecida como doença da folha verde, devido ao manuseio das folhas de tabaco, podem provocar sintomas relacionados a essa doença: dificuldade de respiratória, palidez, aumento da salivação, calafrios, e flutuações da pressão arterial e frequência cardíaca (Brasil, 2022, INCA, 2023).

No organismo humano, o resultado do glifosato é acumulativo e a intensidade da intoxicação depende do tempo de contato com o produto. Dentre as manifestações de intoxicações incluem irritações na pele e nos olhos, náuseas e tonturas, edema pulmonar, alergias, dor abdominal, perda de líquido gastrointestinal, vômitos, desmaios, destruição de glóbulos vermelhos, entre outros (ANDRIOLI, 2005).

A degradação biológica do glifosato é um tipo de biorremediação (PRATA, 2002). Biorremediação são empregados agentes biológicos degradadores, em especial microorganismos (bactérias, fungos, leveduras, enzimas, etc.), os quais desintoxicam as áreas poluentes tóxicos (orgânicos e inorgânicos) do meio ambiente, os quais estão presentes nos solos, água (superficiais ou subterrâneas), dentre outros. O microorganismo usado no processo de remediação biológica metaboliza e digere o contaminante. Como resultado, ele libera gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) (NUNES. 2017).

No Brasil a Portaria do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 518/2004 estabeleceu o limite de  $500 \mu\text{gL}^{-1}$  para o teor de glifosato em águas potáveis; a resolução nº 357/2005 deste mesmo conselho determinou como valor máximo de glifosato em águas de superfícies  $65 \mu\text{gL}^{-1}$  (águas de classes 1 ou 2) e  $280 \mu\text{gL}^{-1}$  (águas de classe 3). Classificação das águas classe 1- abastecimento público após tratamento simples, recreação, irrigação de hortaliças e frutas e criação de espécies de consumo humano; - classe 2: difere da classe 1 pelo primeiro item: abastecimento público após tratamento convencional e classe 3: abastecimento público após tratamento convencional, irrigação de culturas arbóreas, cereais e forragens e dessedentação de animais (COUTINHO et al.,2008).

### 2.3 Complexo de cobre (II) com glifosato

Os complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  com o glifosato são amplamente estudados devido a importância do íon cobre para plantas e os animais, e porque a concentração do glifosato nos solos e na água tem crescido devido ao uso intenso de pesticidas. (COUTINHO e MAZO,2005).

A presença do glifosato auxilia para diminuir ou aumentar a locomoção de íons metálicos nos solos e/ou nos sedimentos. O relato de alguns autores que estudam a influência do glifosato sobre a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  no solo, confirma que o processo de adsorção é drasticamente diminuído pela presença do herbicida, devido à formação do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ - glifosato (COUTINHO e MAZO, 2005; MORILLO et al., 2000).

A constante de estabilidade do complexo de cobre sintetizado por Subramaniam e Hoggard foi revelada em 1978, por Madsen e colaboradores. A constante referente ao complexo metálico 1:1 ( $\text{Cu}^{2+}$ :glifosato,  $\log K = 11,92$ ) foi obtida por meio de titulação potenciométrica em força iônica  $0,1 \text{ M KNO}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  (COUTINHO e MAZO, 2005). A constante de estabilidade (K) de um complexo é determinada pela relação entre a concentração do complexo formado e a concentração dos ligantes livres em solução, e, portanto, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo metálico. Os valores de K (Tabela 5) podem também ser expressos em  $\log K$  (MADSEN et al., 1978).

Tabela 5- Constantes de estabilidade ( $\log K$ ) de complexos metálicos com glifosato.

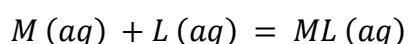
Cu(II)	Zn(II)	Mn(II)	Ca(II)	Mg(II)
11,92	8,4	5,53	3,25	3,25



**Fonte:** MADSEN et al. (1978).

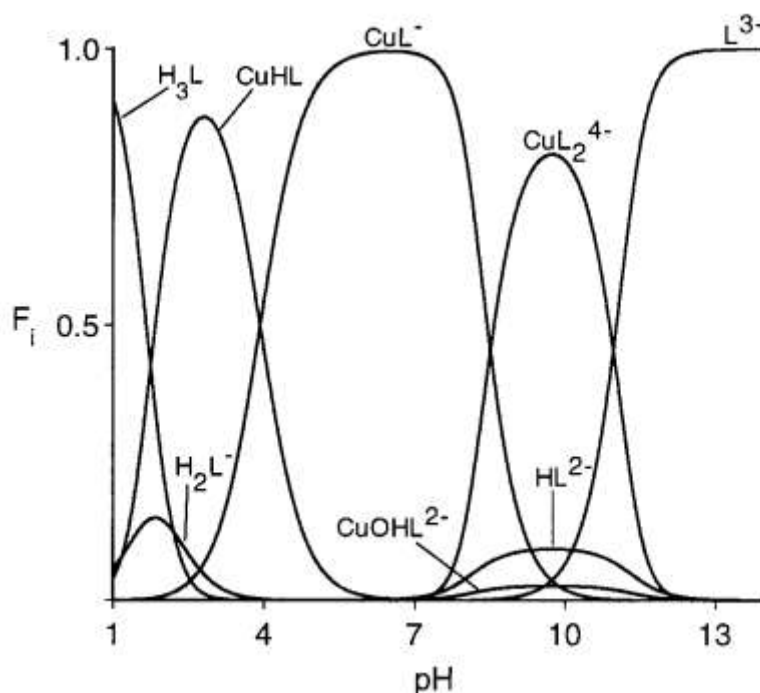
O glifosato é um composto muito atraente para ser estudado quanto ao seu comportamento com os metais potencialmente tóxicos (DANIELE et al., 1997), pois interage fortemente com íons metálicos, particularmente os íons dos metais de transição (MORILLO et al., 1994), através do grupo fosfonato R-PO(OH)<sub>2</sub>, tem a habilidade de formar complexos fortes solúveis e não solúveis com metais e, ainda, o herbicida possui outros dois grupos funcionais (amino e carboxilato) que podem se coordenar fortemente com os íons metálicos, especialmente com os metais de transição, em pH próximo de neutro onde os grupos carboxilato e fosfato estão desprotonados. Essa habilidade para se coordenar como um ligante tridentado coloca o glifosato em uma posição privilegiada entre os herbicidas (COUTINHO e MAZO, 2005).

O Cu<sup>2+</sup> é um dos íons capazes de formar complexos com glifosato, devido a isso é um dos mais estudados. O processo de formação do complexo Cu<sup>2+</sup>- glifosato pode ser resumidamente representado como apresentado na Equação X



Onde L representa o ponto complexante da molécula de glifosato, M é o íon metálico livre (neste caso Cu<sup>2+</sup>) e ML o complexo com estequiometria 1:1. Este modelo descreve que se dois ou mais grupos são ligados a um íon metálico, todos esses grupos correspondem a um único ponto de coordenação e, assim, o complexo 1:1 é considerado (Garcia et al. 2006).

Figura 13- Diagrama de espécies Cu (II)- glifosato (pH 1 a 14), sendo  $F_i$  a fração da espécie do meio.

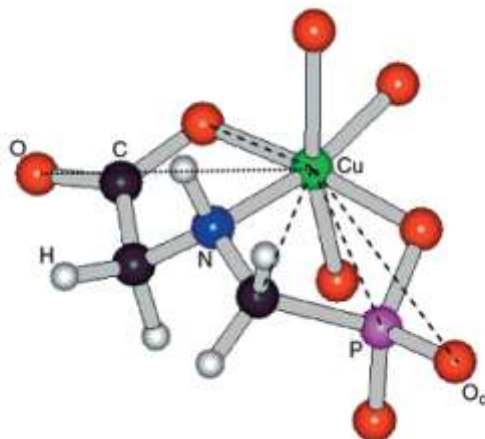


Fonte:Sheals et al., (2001)

A Figura 13 descreve a curva de distribuição das espécies sendo o glifosato desprotonado ( $L^{3-}$ ) e as espécies desprotonadas do glifosato ( $HL^{2-}$ ,  $H_2L^-$  e  $H_3L$ ), e as estruturas de complexos de cobre (II) - glifosato,  $CuHL$ ,  $CuL^-$  e  $CuL_2^{4-}$  (Sheals et al., 2001). Para os complexos 1:1 ( $CuHL$  e  $CuL^-$ ), foi sugerido que a complexação ocorra com a formação de dois anéis quelatos.

A partir de modelos moleculares concluiu-se que os três sítios de coordenação do glifosato ao redor do cobre (II), ocupando três das seis posições de um octaedro distorcido (Distorção de Jahn-Teller), onde a molécula de glifosato forma com o cobre (II) dois anéis quelatos de cinco membros orientados no plano equatorial. Completando este octaedro, ligam-se três moléculas de água: uma fechando o plano equatorial e as outras duas ocupando os vértices do octaedro. As estruturas dos complexos  $CuHL$  e  $CuL^-$  são semelhantes, diferindo, somente, na protonação do grupo fosfato que ocorre em pH abaixo de 3. A representação da estrutura molecular do complexo  $CuL^-$  (complexo 1:1) está na Figura 14 (COUTINHO et al., 2005).

Figura 14- Estrutura molecular do  $\text{CuL}^{\cdot}\text{O}_d$  representa um átomo de oxigênio distal (ou seja, não ligado ao átomo de cobre (II)).



Fonte: SHEALS et al., (2001)

O complexo 1:2 ( $\text{CuL}_2^{4-}$ ) provavelmente forma uma mistura isomérica em solução e há indícios de que essa mistura seja classificada por complexos onde os nitrogênios dos grupos amina se coordenam um na posição axial e o outro, na posição equatorial. Os dados termodinâmicos e espectrofotométricos, determinados por Daniele e seus colaboradores (DANIELE et al., 1997), mostram que uma das duas moléculas de glifosato se liga ao íon cobre (II) por meio do nitrogênio na posição axial, com um oxigênio carregado negativamente ocupando a quarta posição no plano equatorial (COUTINHO,2005, SHEAL,2001).

Estudos revelaram que o complexo 2:1 é a principal espécie solúvel em pH 10 e o complexo 1:1 é a principal espécie solúvel em pH entre a faixa 3,0 a 7,5 . À medida que o pH aumenta, os complexos 2:1 tendem a se formar às custas do complexo 1:1 (MCBRIDE et al., 1991).

O  $\text{Cu}^{2+}$  coordenado a molécula de glifosato pode formar anéis de cinco membros, que são cinética e termodinamicamente estáveis. (SHEAL,2001).

### 3 OBJETIVO

Este trabalho consistiu em avaliar a interação do herbicida glifosato adsorvido em palygorskita organofilizada e íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida segundo as três fases descritas:

(1<sup>a</sup>) Organofilização da palygorskita, previamente beneficiada, com o sal de amônio quaternário (CTAB);

(2<sup>a</sup>) Avaliação da capacidade adsortiva da palygorskita organofilizada na adição de uma solução aquosa de glifosato padrão (99,7% v/v de pureza, Pestanal ®) por meio de ensaios de adsorção em batelada.

(3<sup>a</sup>) Ensaios para avaliar a interação do glifosato com o íon de cobre (II) em sistema de batelada.

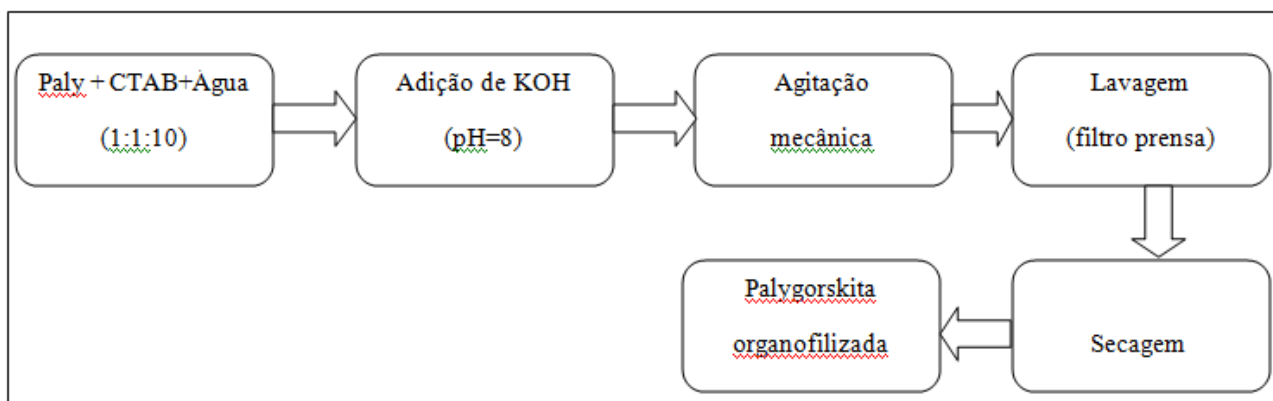
### 4.1 Organofilização da palygorskita

A amostra de palygorskita, proveniente da região de Guadalupe no estado de Piauí, foi preparada e beneficiada seguindo o procedimento padrão desenvolvido por Simões, em 2017. Assim, essa amostra foi submetida ao processo de organofilização seguindo o procedimento descrito por Rodrigues 2020. Nesse processo, 100 g de palygorskita foram colocadas em contato com 100 g do surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e foram dispersos em 1 L de água deionizada, posteriormente o pH foi ajustado para 8. A mistura foi mantida sob agitação mecânica a 740 r.p.m, os componentes foram deixados em contato durante 8 e 16 h.

Após o tempo de contato, as amostras foram lavadas com água deionizada em filtro prensa e secas em estufa a 60°C. Os espectros no infravermelho das amostras de palygorskita antes e após a organofilização foram obtidos utilizando o equipamento Nicolet 6700-FTIR equipado com transformada de Fourier Refletância Difusa. Espectros na faixa de 4.000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , foram obtidos pela co-adição de 64 scans com resolução de 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram misturadas e homogeneizadas, em gral de ágata com almofariz, com brometo de potássio (KBr).

As medidas de carga superficial por meio do potencial Zeta (PZ) foram realizadas para determinar a carga superficial da amostra de acordo com a variação de pH (1,5 a 12). A análise foi realizada no equipamento Zetasizer Nano ZS. A amostra foi preparada adicionando 10 mL de uma solução  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio (KCl), como eletrólito, a aproximadamente 0,05 g de amostra. O pH foi ajustado com solução de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH) a 0,1 e 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ .

Figura 15- Diagrama de blocos referente à organofilização.



Fonte: Própria autora

## 4.2 Ensaios de adsorção de glifosato

Os estudos de adsorção de glifosato pelas amostras organofilizadas durante 8 e 16 h foram preparadas seguindo-se o procedimento experimental descrito por Rodrigues, 2018. Em um tubo de ensaio 1,00 g de palygorskita organofilizada foi colocada em contato com 20 mL de solução de glifosato, com concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  preparada com Glyphosate PESTANAL<sup>®</sup>, *analytical standart*, 99,7% v/v de pureza.

O pH foi ajustado para 4,0 com uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, os tubos foram acondicionados em mesa agitadora orbital modelo IKA-KS 4000 i, aproximadamente, 2h (contato do glifosato com a palygorskita) e 150 r.p.m. e temperatura ambiente (Figura 16A). Logo após, as amostras foram centrifugadas CT-6000 *cientec*, durante 5 min a 5.000 r.p.m. e, em seguida, separou-se a palygorskita (sólido) do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel de filtro qualitativo (Unifil,  $80 \text{ g/m}^2$ ). O sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de fósforo em solução pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) do modelo Ultima 2 Horiba Jobin Yvon e o sólido armazenado para posteriores ensaios com solução de cobre (II) (Figura 16B).

Figura 16- Em (A) Ensaios de adsorção e, em (B), após a filtração o sobrenadante é encaminhado para quantificação.



(A)



(B)

Fonte: Própria autora.

Para analisar se o tempo de contato influencia na adsorção, foi feito o mesmo experimento sendo que o tempo de contato foi de 24h entre o glifosato e a palygorskita organofilizada 16h. Neste experimento, a palygorskita organofilizada por 16h foi deixada em contato com o glifosato por 24h para avaliar o novo percentual de adsorção (repetiu-se esse procedimento 11 vezes). Assim, 1,0 g de palygorskita (palygorskita organofilizada com CTAB 16h) foi colocada em contato com 20,00 mL de solução de glifosato  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , o pH do meio foi ajustado para aproximadamente 4,00 (pH dentro da faixa já utilizada). A mistura foi mantida sob agitação (contato do glifosato com a palygorskita) durante 24 h a 150 r.p.m. O sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de fósforo em solução pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) do modelo Ultima 2 Horiba Jobin Yvon e o sólido armazenado para posteriores ensaios com solução de cobre (II).

#### 4.3 Ensaios investigativos da interação da palygorskita com o glifosato adsorvido e os íons $\text{Cu}^{2+}$ em solução aquosa

Para calcular a influência da massa de palygorskita (m), do tempo de contato (T) e da concentração do íon cobre (II) na formação de complexos entre o glifosato e a palygorskita organofilizada por 16 h, foi realizado um planejamento experimental  $2^3$  com triplicata no ponto

central. Nesses ensaios a massa de palygorskita organofilizada e com glifosato adsorvido variou entre 0,5 e 1,0 g, a concentração do íon cobre (II) na solução variou entre 50 e 2000 ppm e o tempo de contato variou entre 24 e 72 h (Tabela 6).

Tabela 6- Variáveis independentes com seus níveis e o ponto central do planejamento experimental  $2^3$ .

Variáveis Independentes	Nível inferior (-)	Ponto Central (0)	Nível Superior (+)
massa (g)	0,5	0,75	1,0
Tempo (h)	24	48	72
Concentração de $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	50	1025	2000

Aplicou-se a Equação 1 para ajustar os valores da concentração de glifosato na solução após o processo de complexação (G), tendo como variáveis: a massa da palygorskita, o tempo de complexação e a concentração do íon cobre (II) na solução, sendo Y a variável dependente (concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ ),  $X_i$  são as variáveis independentes (massa de palygorskita organofilizada e glifosato adsorvido, tempo de reação e concentração do íon de cobre (II)) e  $a_i$  e  $a_{ij}$  são parâmetros.

$$Y = \alpha_0 + \sum_i^4 \alpha_i X_i + \sum_{i<j}^4 \alpha_{ij} X_i X_j$$

(Equação 1)

A solução de cobre (II) de concentração  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada a partir da solubilização de 7,8586 g de  $\text{CuSO}_4$  (Sigma Aldrich) em água deionizada em um balão volumétrico de 1000,00 mL. A partir dessa solução, foram feitas as diluições necessárias até as concentrações utilizadas nos ensaios de complexação.

Os ensaios foram realizados em tubos tipo Falcon, nos quais foram adicionados 20 mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  (Sigma Aldrich) em contato com a massa de palygorskita organofilizada e com

glifosato adsorvido, que foram submetidos à agitação em mesa agitadora orbital modelo IKA-KS 4000 i, a 150 r.p.m. Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas, em centrífuga CT-6000 Cientec, e, em seguida, separou-se o sólido do sobrenadante por filtração em funil de vidro. O sobrenadante foi enviado para análise por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

#### 4.4 Ensaios de complexação entre o glifosato e os íons $\text{Cu}^{2+}$ em solução aquosa

Após os ensaios investigativos descritos no item 4.3, experimentos para avaliar a reação de complexação entre o glifosato e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa foram realizados. Para tanto, foram analisadas as variáveis tempo de contato (t) - reação entre o glifosato e os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , influência do pH do meio e concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , segundo um planejamento de experimentos de dois níveis e três variáveis ( $2^3$ ) com triplicata no ponto central, para se estimar o erro experimental do processo. As variáveis e os seus níveis estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Valores dos níveis adotados para as variáveis estudadas no planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central.

Variáveis	Sigla	-1	0	+1
pH do meio	pH	4,0	5,0	6,0
Tempo (h)	t	2	13	24
Concentração de $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	C	100	250	400

A Tabela 8 abrange as condições experimentais dos ensaios de complexação. Para essa etapa, foi necessário que o glifosato estivesse adsorvido na palygorskita, os experimentos foram realizados seguindo as condições obtidas como ideais, após a análise dos resultados dos experimentos descritos no item 4.1.

Após os ensaios de adsorção, 1,0 g de palygorskita com glifosato adsorvido foram colocadas em tubo tipo Falcon de 50 mL, 20 mL de solução de  $\text{Cu}^{2+}$  nas concentrações a serem avaliadas e para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Posteriormente, os tubos tipo Falcon foram presos com elásticos, agitados a, aproximadamente, 150 r.p.m. em mesa agitadora a, aproximadamente 30 °C por tempo pré-determinado.

Após a agitação a amostra foi centrifugada (CIENTEC, CT-6000) por 5 minutos a 5000 r.p.m. e, em seguida, separou-se a palygorskita do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel filtro qualitativo (Unifil, 80 g/m<sup>2</sup>). O sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de fósforo por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Tabela 8- Condições experimentais dos ensaios de adsorção, de acordo com o planejamento experimental 2<sup>(3)</sup>, com o ponto central.

Amostra	pH	Tempo (h) de agitação	Concentração inicial de Cu <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9*	0	0	0
10*	0	0	0
11*	0	0	0

\*Ponto Central

Todos os dados experimentais foram coletados e tratados por meio da regressão linear baseada na metodologia existente para a análise do planejamento de experimentos com ponto central (BOX et al., 1978). Aplicando os valores de porcentagem de complexação de glifosato com

cobre (%) foram ajustados por uma equação polinomial de primeira ordem (Equação 2). As variáveis independentes ( $X_i$ ) são: o pH do meio (pH), o tempo de complexação (t) e a concentração de cobre (C). Os coeficientes estimados são representados pelas variáveis independentes  $a$ , onde  $a_i$  é o coeficiente linear da variável  $i$  e  $a_{ij}$  é o coeficiente de interação entre as variáveis independentes  $i$  e  $j$ .

$$A = \alpha_0 + \sum_i^3 \alpha_i X_i + \sum_{i<j}^3 \alpha_{ij} X_i X_j$$

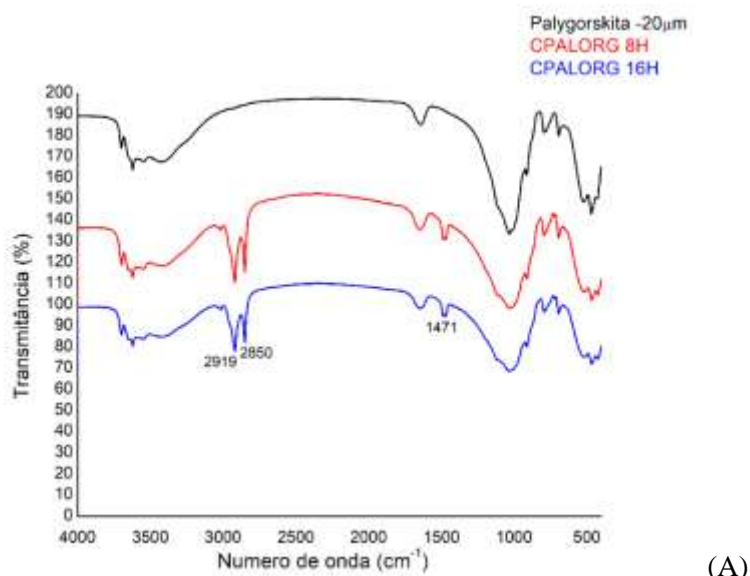
(Equação 2)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

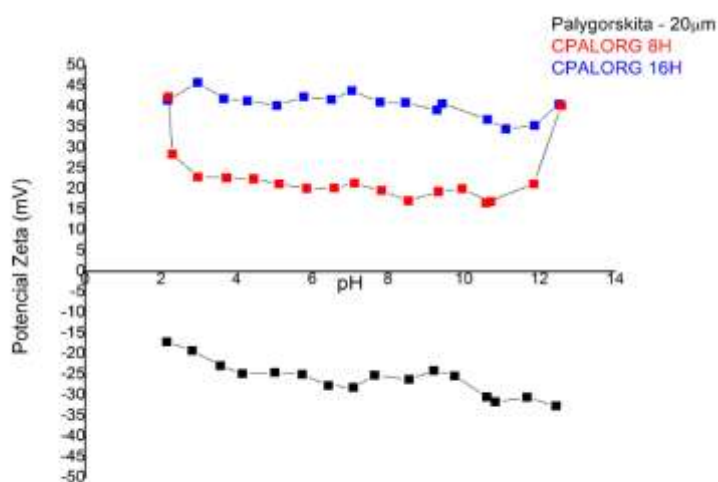
A amostra de palygorskita utilizada nesta pesquisa foi preparada, beneficiada e caracterizada por Rodrigues, 2020 e é composta pelos minerais palygorskita ( $(\text{Mg},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e esmectita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) inferiu que a composição química majoritária da amostra convertida em % de óxidos (% m/m) é de: 55,9 de  $\text{SiO}_2$ , 17,0 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,6 de  $\text{MgO}$  e 7,0 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Apresenta granulometria inferior a 20  $\mu\text{m}$  e área superficial 105  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , capacidade de troca catiônica de 28,5 meq 100  $\text{g}^{-1}$  e carga superficial variando de -17,0 a -32,6 mV na faixa de pH de 2 a 12 (RODRIGUES, 2020).

### 5.1 Organofilização da palygorskita

As amostras de palygorskita *in natura* (-20  $\mu\text{m}$ ) organofilizadas com CTAB durante 8h (CPALORG 8H) e 16h (CPALORG 16H) foram caracterizadas por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e medidas de carga superficial por potencial Zeta (PZ) realizadas para determinar a eficiência da organofilização. Os resultados podem ser observados nas Figuras 17(A) e (B).



(A)



(B)

Figura 17--(A). Espectros no infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> da amostra de palygorskita menor que 20µm e amostras de palygorskita organofilizada com CTAB por 8 e 16 h. (B) Curvas de medidas de carga superficial por potencial Zeta na faixa de pH de 2-12, da amostra de palygorskita menor que 20µm e das amostras de palygorskita organofilizadas com CTAB por 8 e 16 h.

Foi possível observar que as bandas características da palygorskita foram mantidas após a organofilização. Assim, por meio da análise dos espectros, Figura 17 (A), observa-se as bandas características da palygorskita em 4549 cm<sup>-1</sup> corresponde à deformação axial das moléculas de água coordenadas aos cátions Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, em 3698 e 3621 cm<sup>-1</sup> são referentes à deformação axial

simétrica das ligações Mg-OH e Al-OH-Al (principal banda da palygorskita) (SUÁREZ, ROMERO, 2006), em 3414 e 1649  $\text{cm}^{-1}$  são características das moléculas de águas adsorvidas na palygorskita. Já as bandas em 1033 e 1040  $\text{cm}^{-1}$  são características da deformação axial assimétrica da ligação Si-O-Si (Cai, et. Al., 2007, Yan, et. Al., 2012).

Nos espectros das amostras organofilizadas observou-se o aparecimento de bandas em 2919, 2850 e 1471  $\text{cm}^{-1}$  características das deformações axiais assimétricas, simétrica e angular dos carbonos secundários presentes na estrutura do surfactante CTAB (GUÉGUEN, et. Al., 2017). A presença das bandas características do surfactante confirma que durante o processo de organofilização ocorreu a inserção do surfactante seja na superfície e/ou nos poros e canais da palygorskita.

A análise da curva de medida de carga superficial por potencial Zeta da amostra de palygorskita menor que 20  $\mu\text{m}$  indica que a amostra possui carga negativa de  $-17,0$  a  $-32,6$  mV na escala de pH 2 a 12. Essa carga é explicada pela ocorrência de substituições isomórficas que ocorrem na estrutura cristalina do argilomineral (MURRAY, 2000, WANG e WANG, 2019). A análise das curvas para as amostras organofilizadas indica que a deposição do surfactante promoveu a modificação da carga superficial de negativa para positiva em toda a faixa de pH estudada. Essa alteração pode ser explicada pela interação eletrostática entre a superfície negativa do argilomineral e a parte catiônica do surfactante e pela interação das cadeias carbônicas de CTAB, por meio de interação de van der Waals, o que ocorre após a saturação dos sítios negativos da superfície do argilomineral.

No que se refere ao tempo de organofilização, pode-se observar que o aumento do tempo de contato favorece o aumento do valor de potencial Zeta das amostras, já que a amostra organofilizada por 8h possui carga variando de 17,0 a 42,4 mV em pH 2 a 12 e a amostra organofilizada por 16h possui carga variando de 35,5 a 45,9 mV na mesma faixa de pH avaliada. Esse comportamento pode indicar que a estabilidade morfológica da amostra organofilizada ocorre com 16h de contato. O maior tempo de organofilização promove uma morfologia mais estável da amostra gerando, uma carga superficial mais positiva.

## 5.2 Ensaios de Adsorção de Glifosato

Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, logo após esse contato ocorre uma interação entre adsorvente e o adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio do sistema seja alcançado (NASCIMENTO et al, 2020). A quantificação de glifosato na solução foi realizada de maneira indireta, por meio da quantificação de fósforo pela técnica de ICP OES. Como a molécula de glifosato contém um átomo de fósforo, a relação em mol é de 1:1 (glifosato:fósforo). Para determinar a concentração de glifosato é necessário multiplicar a concentração de fósforo obtida pelo fator (F) de acordo com a Equação 3.

$$F = \frac{\text{Massa molar glifosato}}{\text{Masa molar fósforo}} = \frac{169,1 \text{ g mol}^{-1}}{30,97 \text{ g mol}^{-1}} \quad F= 5,46 \quad (\text{Equação 3})$$

O percentual de adsorção de glifosato pelas amostras foi determinado pela Equação 4, na qual  $C_i$  é a concentração inicial de glifosato em solução aquosa e  $C_f$  é a concentração final de glifosato nesta solução.

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

A concentração inicial de glifosato e o percentual de remoção de glifosato obtido para as amostras organofilizadas durante 8 e 16h são apresentadas na Tabela 9. Observa-se, um percentual de adsorção médio de  $36,1446 \pm 5,5284\%$ , e de  $47,9327 \pm 2,2783\%$  para as palygorskitas organofilizadas a 8 e 16 h, respectivamente.

Como esperado, ambas as amostras organofilizadas possuem eficiência no que tange a adsorção de glifosato em solução aquosa. A amostra organofilizada por 16 h possui uma maior eficiência no processo de adsorção, o que está associada à sua carga superficial mais positiva, visto que o processo de adsorção ocorre por meio de uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato e quanto maior a diferença de carga entre os componentes melhor e maior é a interação entre eles (NASCIMENTO et. Al., 2020).

Tabela 9- Concentração inicial de glifosato em solução e o percentual de adsorção determinado para as amostras organofilizadas com CTAB por 8 e 16h.

Amostras	Concentração de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	% de adsorção de glifosato	Amostras	Concentração de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	% de adsorção de glifosato
8H 100	90,6360	-	16H 100	113,5680	-
8H1	50,7780	30,1205	16H1	58,9680	48,0769
8H2	65,5200	43,9759	16H2	60,0600	47,1154
8H3	63,8820	27,7108	16H3	60,0600	47,1154
8H4	58,4220	29,5181	16H4	64,9740	42,7885
8H5	57,8760	35,5422	16H5	58,4220	48,5577
8H6	54,0540	40,3614	16H6	57,8760	49,0385
8H7	59,5140	34,3373	16H7	60,0600	47,1154
8H8	58,4220	35,5422	16H8	55,1460	51,4423
8H9	60,0600	33,7349	16H9	58,9680	48,0769
8H10	50,2320	44,5783	16H10	56,7840	50,0000

A análise dos resultados dos ensaios de adsorção com solução de glifosato, indicou que houve no primeiro experimento a palygorskita organofilizada com tempo de contato de 8h teve um percentual médio de 36%, enquanto o aumento do tempo de contato de 16h teve um percentual médio de 47%.

### 5.3 Ensaios investigativos da interação da palygorskita com o glifosato adsorvido e os íons Cu<sup>2+</sup> em solução aquosa

Os experimentos investigativos sobre a interação entre o glifosato e os íons Cu<sup>2+</sup> foram executados apenas com a palygorskita organofilizada por 16h, uma vez que, essa condição de organofilização promoveu os melhores resultados de adsorção de glifosato. A Tabela 10 apresenta os valores da concentração de glifosato na solução após o processo de complexação com o íon

cobre (II). A concentração inicial do íon cobre (II) na solução variou entre 50 e 2000 ppm e a concentração inicial do glifosato em solução foi nula, em todas as condições experimentais.

Tabela 10- Concentração de glifosato após os ensaios de dessorção com o íon cobre (II).

Amostras	m (g)	[Cu <sup>2+</sup> ] (ppm)	T (h)	Concentração de glifosato(mgL <sup>-1</sup> )
16HA1D1	0,50	50	72	2,4±1,5
16HA2D2	1,0	50	72	2,8±1,5
16HA3D3	0,50	50	24	3,1±1,5
16HA4D4	1,0	50	24	2,9±1,5
16HA5D5	0,50	2000	72	15±1,5
16HA6D6	1,0	2000	72	22±1,5
16HA7D7	0,50	2000	24	17±1,5
16HA8D8	1,0	2000	24	24±1,5
16HA9D9*	0,75	1025	48	17±1,5
16HA10D10*	0,75	1025	48	16±1,5
16HA11D11*	0,75	1025	48	15±1,5

\*Ponto Central

A Tabela 11 ilustra os parâmetros da equação empírica (Equação 1) apresentada neste trabalho, que relaciona a concentração de glifosato (G) com a massa de palygorskita (m), tempo de dessorção (T) e a concentração do íon cobre (II) na solução ([Cu]). Os parâmetros da Equação foram obtidos a partir da regressão linear. Testes de Significância (Student 's testes) foram utilizados para avaliar a significância dos parâmetros. Quando a significância do parâmetro for menor que 5%, os efeitos dos parâmetros são removidos da Equação 1. Ressalta-se que o coeficiente de correlação de regressão linear foi calculado após a remoção de efeitos não significativos.

Tabela 11- Valores dos parâmetros do modelo (Equação 1) obtidos para o processo de dessorção de glifosato na palygorskita organofilizada por 16h.

Parâmetros	
$a_0$	12±0,25
$a_{[Cu]}$	17±0,59
$a_m$	3,3±0,59
$a_{[Cu].m}$	3,2±0,59
$R^2$	0,92

Pode-se observar, através dos resultados apresentados na Tabela 10, que a concentração dos íons  $Cu^{2+}$  na solução permanece inalterada, houve alteração na concentração de glifosato, uma vez que não havia glifosato em solução. Esses resultados indicam a formação de um complexo entre o íon metálico e o herbicida. Neste caso, infere-se que íons  $Cu^{2+}$  têm maior afinidade pelo glifosato do que pela palygorskita e que a complexação ocorre em maior extensão em solução aquosa, promovendo a dessorção do herbicida da superfície do argilomineral. Os resultados revelaram que o percentual de glifosato dessorvido de  $24 \pm 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , inferindo 86% de dessorção.

A análise dos parâmetros (Tabela 11) da Equação 1, mostra que o processo de dessorção do glifosato na palygorskita organofilizada por 16 horas, depende da massa de palygorskita e da concentração dos íons  $Cu^{2+}$  na solução. Dessa forma, conclui-se que o valor máximo de dessorção é obtido quando a concentração dos íons  $Cu^{2+}$  na solução é igual a 2000 ppm e a massa da palygorskita utilizada é de 1,0 g.

#### 5.4 Ensaios de complexação entre o glifosato e os íons $Cu^{2+}$ em solução aquosa

O percentual de glifosato adsorvido na superfície da palygorskita foi realizado com 1,0 g de palygorskita (palygorskita organofilizada com CTAB 16h) que foi colocada em contato com 20,00 mL de solução de glifosato  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , o pH do meio foi ajustado para aproximadamente 4,00 (pH dentro da faixa já utilizada). A mistura foi mantida sob agitação durante 24 h a 150 r.p.m. Foram realizados 11 experimentos (réplicas) a fim de adsorver o glifosato na amostra e manter o



percentual de adsorção obtido. Os resultados da análise de cada amostra podem ser observados na Tabela 12. A análise dos resultados ilustra um percentual médio de adsorção de  $96,25 \pm 0,48\%$ .

Tabela 12- Percentuais de adsorção (%) de glifosato em palygorskita organofilizada das 11 amostras (réplicas) segundo as condições experimentais descritas no item 4.2.

Amostra	Concentração de P (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorção (%)
1	3,49	82,77	95,95
2	2,78	83,48	96,77
3	3,33	82,94	96,14
4	3,49	82,77	95,95
5	3,39	82,88	96,08
6	2,18	84,08	97,47
7	3,49	82,77	95,95
8	3,44	82,83	96,01
9	3,11	83,16	96,39
10	3,60	82,66	95,82
11	3,22	83,05	96,27

As amostras (1 a 11) usadas nesses ensaios são as mesmas, isto é, organofilizadas por 16h, observa-se que não existe diferença significativa nos percentuais de adsorção.

A metodologia de adsorção descrita no item 4.2 e os resultados apresentados no item 5.2 e na Tabela 9, apresentam os resultados dos experimentos no qual o tempo de adsorção do glifosato em palygorskita organofilizada (16h) foi de 2h de contato. Os resultados apresentados na Tabela 12 são referentes aos ensaios de adsorção nos quais o tempo de contato entre a palygorskita organofilizada (16h) e o glifosato foi de 24 h. Assim, observa-se que os experimentos no qual o

tempo de adsorção foi de 2h o percentual médio de adsorção foi de 47%. Já para experimentos nos quais o tempo para a adsorção foi de 24h o percentual médio foi de 96%, indicando que quanto maior o tempo de contato maior o percentual de adsorção.

Ensaio realizados para a formação do complexo entre o glifosato e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa foram realizados seguindo um planejamento experimental <sup>23</sup>. A formação deste complexo foi avaliada de forma a compreender se a formação desse complexo aconteceria na superfície da palygorskita ou se ocorreria um processo dessortivo. A Tabela 13 ilustra os resultados da complexação (%) de glifosato com íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

As concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução variou de 50 a 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , por meio dos experimentos observou-se a dessorção do herbicida (glifosato) da superfície do argilomineral, uma vez que concentrações de glifosato foram determinadas no sobrenadante e não havia diminuição na concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Com o intuito de avaliar o processo dessortivo por meio da formação do complexo, novos experimentos foram realizados. Nestes, a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução variou entre 100 e 400  $\text{mg L}^{-1}$ , o tempo de dessorção foi avaliado entre 2 e 24h e o pH variou entre 4 e 6, conforme procedimento descrito no item 4.4 e na Tabela 7.

De acordo com os resultados ilustrados na Tabela 13, observa-se que o percentual de glifosato na solução variou de 47 a 87% em relação ao percentual adsorvido na superfície da palygorskita (100  $\text{mg L}^{-1}$ , aproximadamente, 96%). Logo, observa-se a regeneração da palygorskita por meio da complexação entre o glifosato e os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , pois o glifosato interage com o  $\text{Cu}^{2+}$  formando complexos estáveis, e essa interação ocorre em solução aquosa.

A análise dos resultados da Tabela 13 indicam que o tempo não é o fator determinante no processo de dessorção, pois tanto para 2 ou 24 h os resultados estão próximos. O intervalo do pH entre 4 e 6, é a variável que possui influência significativa sobre a complexação. Dessa forma, a condição experimental mais favorável, dentro do intervalo de condições estudado, para a complexação de glifosato com íons  $\text{Cu}^{2+}$  é quando o pH foi 6. O complexo formado é do tipo 1:1 em solução aquosa (glifosato: $\text{Cu}^{2+}$ ), de acordo com a curva de distribuição de espécies ilustrada na Figura 13.

Tabela 13-- Porcentagem de complexação (%) de glifosato com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , os ensaios foram submetidos em um planejamento experimental  $2^3$  com triplicata no ponto central.

Amostra	pH	Tempo (h) de agitação	Concentração inicial de $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Complexo** (%)
1	-1	-1	-1	47,49
2	1	-1	-1	56,90
3	-1	1	-1	47,40
4	1	1	-1	52,11
5	-1	-1	1	76,42
6	1	-1	1	87,66
7	-1	1	1	69,92
8	1	1	1	85,70
9*	0	0	0	66,97
10*	0	0	0	64,07
11*	0	0	0	62,46

\*Ponto Central

\*\*Dessorção do glifosato

A Tabela 14 apresenta os parâmetros da equação linear para os valores de porcentagem de complexação (%) de glifosato com íons  $\text{Cu}^{2+}$  (Equação 5) obtidos a partir da regressão linear. Para esse procedimento foi utilizado um teste de significância (Student's test), onde foram avaliadas as significâncias de cada um dos parâmetros. Este método consiste em remover a significância do parâmetro, quando esse for menor que 5%, (Equação 5). Após a remoção dos efeitos não significativos é possível calcular o coeficiente de correlação de regressão linear.

Tabela 14- Parâmetros estimados (efeito) dos valores experimentais da complexação (%) de glifosato com  $\text{Cu}^{2+}$ .

Parâmetros	Valores
$a_0$	$68,19 \pm 0,69$
$a_{\text{pH}}$	$5,14 \pm 0,81$
$a_c$	$14,87 \pm 0,81$
$R^2$	0,9882

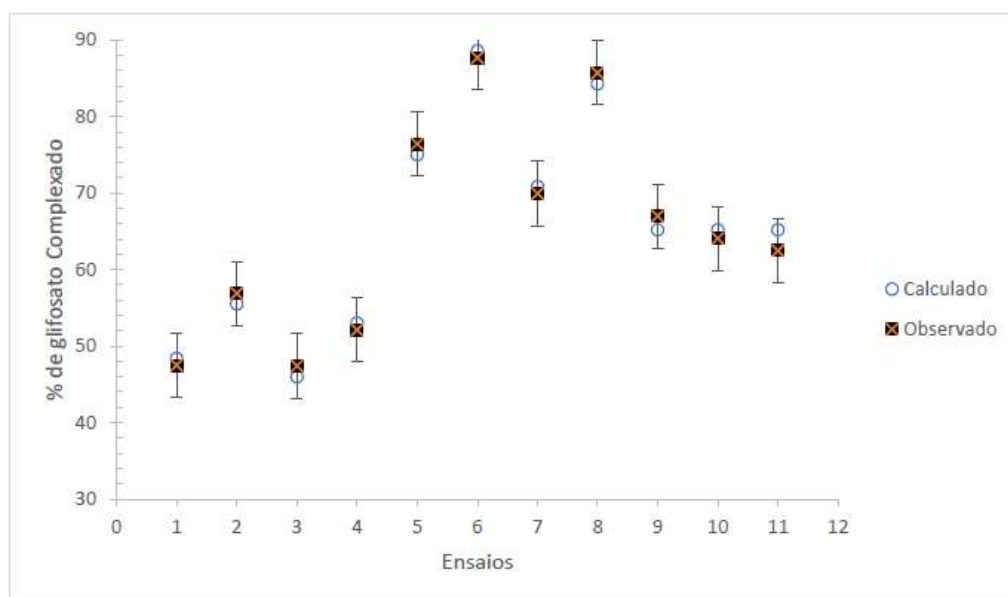
pH- pH do meio, c - concentração de  $\text{Cu}^{2+}$

A Equação 5 mostra como a porcentagem (%) de glifosato depende dos resultados experimentais, sendo que o pH do meio e a concentração de cobre (II) em solução são as variáveis que afetam a complexação do herbicida. Quando a Equação 5 é analisada, é possível concluir que o valor máximo da porcentagem de complexação de glifosato ocorre quando a concentração de cobre foi de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  e o pH do meio foi 6,00. É possível avaliar que o tempo teve uma significância inferior a 5% e, por isso, foi removido da equação, logo pode-se escolher o menor tempo de contato, 2h.

$$A = (68,19 \pm 0,69) + (5,14 \pm 0,81) \cdot \kappa_{\text{pH}} + (14,87 \pm 0,81) \cdot X_c \quad (\text{Equação 5})$$

A boa concordância entre a porcentagem de complexação (%) de glifosato e os resultados que dependem das condições experimentais (Equação 5) pode ser observada na Figura 18. Na Figura 18, é relevante mencionar que os valores observados e previstos são bem próximos.

Figura 18- Comparação dos percentuais de complexação de glifosato com cobre (II) na faixa das condições experimentais analisadas (■) e os valores calculados pela Equação 5 (○). As barras de erro são intervalos de confiança calculados usando o Student Distribution e o nível de confiança é de 95%.



Existem outras metodologias de dessorção, como pirólise (tratamento térmico), lavagem ácida ou alcalina, entre outras. A complexação é uma metodologia rápida, eficaz e de baixo custo conseguiu-se viabilizar uma estratégia para a regeneração do adsorvente e o resultado é promissor para reduzir o consumo do adsorvente. Essa metodologia perante as demais, é uma excelente técnica de remediação do glifosato e do cobre (II) do meio ambiente.

A regeneração da palygorskita permite a sua reutilização em um novo procedimento. O procedimento aqui proposto é de baixo custo e eficaz.

## 6 CONCLUSÃO

A palygorskita de Guadalupe (PI) beneficiada e organofilizada com CTAB por 8 e 16 h apresentou bandas no infravermelho em 2919, 2850 e 1471  $\text{cm}^{-1}$  características da deformação axial assimétrica, simétrica e angular dos carbonos secundários presentes na estrutura do CTAB, confirmando a organofilização.

A análise das curvas de carga superficial por meio do potencial Zeta para as amostras organofilizadas indica que o aumento do tempo de contato (16 h) favorece a melhor organização do CTAB na palygorskita (seja nos poros ou na superfície), uma vez que o potencial Zeta para 16 h variou de 35,5 a 45,9 mV na faixa de pH de 2 a 12, enquanto para 8 h os valores foram de 17,0 a 42,4 mV na mesma faixa de pH estudada. Assim, o maior tempo de organofilização promove uma morfologia mais estável da amostra gerando, uma carga superficial mais positiva.

Nos experimentos de adsorção com solução aquosa de glifosato padrão ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), foi observado que as duas amostras organofilizadas (8 e 16 h) possuem eficiência no processo adsorptivo. Sendo que na amostra organofilizada por 16 h foi observada uma melhor performance, com percentual médio de adsorção de 47% com tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato de 2 h. Com 24 h de contato o percentual de adsorção foi de 96%.

A complexação entre o glifosato e os íons cobre (II) teve eficiência de 88% na dessorção do glifosato, adsorvido na palygorskita organofilizada. Essa eficiência foi obtida quando a massa de palygorskita utilizada foi de 1,00 g, o pH foi 6,0, o tempo de adsorção foi 2 h e a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  foi de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ .

A palygorskita é um adsorvente e a sua interação com o glifosato é possível por meio da organofilização com o CTAB, a presença de íons cobre (II) promove a dessorção de glifosato do argilomineral, por meio da formação de um complexo. A formação do complexo permite a regeneração do argilomineral palygorskita e a remediação do glifosato e do cobre (II) do meio ambiente.

## 7 REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C., GUARINO, A.W.S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AMARANTE, JR., O. P. e SANTOS, T. C. R. **Glifosato: Propriedade, toxicidade, usos e legislação.** Química Nova, v. 25, No. 4, p. 589-593, 2002.

ANAISSI, F. J. A., VILLALBA, J. C., FUJIWARA S. T. **Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado  $\beta$ -FeOOH/Bentonita.** Química Nova, v. 32, No. 8, p.2006-2009, 2009.

ANDRIOLI, A. I; [www.espacoacademico.com.br/051/51andrioli.htm](http://www.espacoacademico.com.br/051/51andrioli.htm). Acessada em maio de 2006.

ASSIS, T.C. **Modificação da Palygorskita da Região de Guadalupe-Pi para Remediação Ambiental**. 2013, 131f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro 2023.

AUGUSTO, L.G.S., CARNEIRO, F.F., PIGNATI, W., RIGOTTO, R.M., FRIEDRICH, K.FARIA, N.M.X., BÚRIGO, A.C., FREITAS, V.M.T., GUIDUCCI FILHO, e. Dossiê ABRASCO- um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Parte 2-**Agrotóxicos, Saúde, Ambiente e Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012.

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters: An Introduction to Design**. Data Analysis and Model Building. John Wiley and Sons Inc., New York, USA. p. 653, 1978.

BULL, D., HATHAWAY, D. **Pragas e venenos : agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo**. Petrópolis: Vozes, 1986.

CAI, Y., XUE, J., & POLYA, D.A. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. *Spectrochimical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 66, p. 282-288, 2007.

CHEMNITZ, C; WENZ, K; HAFFMANS, S. *Pestizidatlas Danten und Fakten zu Giften in der Landwirtschaft*. O pestizida atlas 2022. O atlas foi apresentado em Berlim, juntamente com a Fundação Heinrich Boll e o jornal mensal internacional *Le monde diplomatique*. p.1-50, 2022.

COELHO A.C.V., SANTOS P.S., SANTOS H.S. **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**. *Química Nova*. v. 30 ,No.1, p. 146-52, 2007.

CONAMA – **Instituto dos Recursos Naturais do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**. Resolução N°357/2005, de 17 de março de 2005. Publicação DOU: 18/03/2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acessada 22 de novembro de 2021.

COUTINHO, C. F. B. e MAZO, L. H., “**Complexos Metálicos com o Herbicida Glifosato: Revisão**”, *Química Nova*, v. 28, No. 6, p. 1038-1045, 2005.

COUTINHO, C.B. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação do herbicida glifosato**. 2008. 134f. Tese apresentada no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do Título em doutor Ciências (Química Analítica) 2008.

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro, Livro Técnico, 2v. p. 193, 1970.

DANIELE, P. Complexos de cobre (II) de N-(fosfonometil)glicina em solução aquosa: **um estudo termodinâmico e espectrofotométrico**. *Talanta*, v. 45, p. 425-431, 1997

FORTES, C., PhD; MASTROENI, S. MSc., SEGATTO, M. M, MSc., BAKOS, L., PhD; BONAMIGO,R., PhD. **Occupational Exposure to Pesticides With Occupational Sun Exposure Increases the Risk for Cutaneous Melanoma**. v. 58, No.4, p. 370-375, 2016.

FREIRE, M; DEPÓSITO DE EMBALAGENS CHEIAS/VAZIAS/LAVANDERIA - DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. INSTRUÇÃO NORMATIVA INDEA-MT N° 003/2016 CAPÍTULO III - **DO ARMAZENAMENTO EM PROPRIEDADE RURAL**, 2019. Disponível em: <http://apoioemtudo.blogspot.com/2019/01/>. Acessado em 12 de setembro de 2021.

GALAN, E. **Properties and applications of palygorskite - sepiolite clays**. *Clay Minerals*. v. 31, p. 443-453, 1996.

GALLI, A.J.B., MONTEZUMA, M.C. **Glifosato: alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. São Paulo: ACADCOM Gráfica e Editora Ltda., 2005. 66p.

GARCIA, A. F., & ROLLEMBERG, M. do C. **Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre**. *Química Nova*, v. 30, 2007.

GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. New York: Mcgraw-hill. 384p, 1953.

GUÉGUEN R., VÉRON E FORESTIER L. L., OGAWA MCADAMS S. **Structure and Dynamics of Nonionic Surfactant Aggregates in Layered Materials**. *Langmuir* v. 33, p. 9759-9771, 2017.

GUERRA D. L., AIROLDI C., LEMOS, V. P., ANGÉLIC, R.S., VIANA, R.R. **Aplicação de Al-PILC na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  utilizando modelos físico-químicos de adsorção**. *Ecletica Química*, v.32, No.3, p. 51-60, 2007.

HADDEN, W., SCHWINT, I. **Attapulgitite: its properties and applications**. *Industrial Engineering Chemistry*, v.59, p. 58-59, 1967.

HUGGINS, C. W., DENNY, M. V., SHELL, H. R. **Properties of palygorskite, an Asbestiform mineral**. Washington, Bureau of Mines (Report of Investigations, no 6071), 1962.

IGHALO O.J., AJALA, O. J., ADENIYI, G. A., BABATUNDE E. O., ALAJA M. A. **Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption**. *Environmental Science and Pollution Research*. v. 28, p. 2655-2668, 2021.

Instituto Nacional de Câncer - **INCA**. <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico>. Acessado em 24/04/23 às 9h17.

Instituto Nacional de Câncer – **INCA**. <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/gestor-e-profissional-de-saude/observatorio-da-politica-nacional-de-controle-do-tabaco/politica-nacional/fumicultura-e-saude>. Acessado em 12/05/22 às 11h:13.

JAYASUMANA, C., GUNATILAKE, S., SENANAYAKE, P. **Glyphosate, Hard Water and Nephrotoxic Metals: Are They the Culprits Behind the Epidemic of Chronic Kidney Disease of Unknown Etiology in Sri Lanka?** *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 11, p. 2125–2147, 2014.

JUNIOR, O. P. de À. e SANTOS, T. C. R. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação**. *Química Nova*, v. 25, No.4, p. 589-593, 2002.



KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos minerais**. 23 ed. Porto Alegre: Bookman, p.706, 2012.

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.

LUZ, A.B., ALMEIDA, S.L.M., RAMOS, L.T.S. **Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe - PI**. Em: Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n° 42, ed. CETEM, Seção Beneficiamento, n° 27, 1988.

MADSEN, H.E.L.; CHRISTENSEN, H.H.; PETERSEN, C.G. **Stability Constants of Copper (II), Zinc, Manganese(II), Calcium, and Magnesium Complexes of N-(phosphonomethyl)glycine(glyphosate)**. Acta Chemica Scandinavica A, v. 32, p. 79-83, 1978.

MAJEED, K.; JAWAID, M.; HASSAN, A.; BAKAR, A. A.; KHALIL, H. P. S. A.; SALEMA A. A. INUWA, I. **Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites**. Materials & Design, v. 46, p. 391–410, 2013.

MANGONI, A.P., DIAS, P.M., CONSTANTINO, V.R.L. **A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação**. Eclética Química, v. 40, p. 192-203, 2015.

MARCHI, G., MARCHI, E.GUIMARÃES, T. Documentos 227- ISSN 1517 - 5111: **Herbicidas: mecanismo de ação e uso**. Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, 2008.

MARTINS, A. B., FERREIRA, H. S., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A. **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para o uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**. 4<sup>o</sup> PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

McBride, M.B. **Electron Spin Resonance Study of Copper Ion Complexation by Glyphosate and Related Ligands**. Soil Science Society of America Journal, v. 55, No.4, p.979. 1991.

McCOMB, B.C., CURTIS, L., CHAMBERS, C.L., NEWTON, M., BENTSON, K. **Acute toxic hazard evaluations of glyphosate herbicide on terrestrial vertebrates of the Oregon coast range**. Environ. Sci. Pollut. Res. 15, v. 3, p. 266–272, 2008.

MESNAGE, R., DEFARGE, N., SPIROUX DE VENDÔMOIS, J., SÉRALINI, G. E. **Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits**. Food and Chemical Toxicology. v. 84, p.133–153, 2015.

MORILLO, E., MAQUEDA, C., BEJARANO, M., MADRID, L. e UNDABEYTIA, T.; **“Cu (II)-Glyphosate system: a study by anodic stripping voltammetry and the influence on Cu adsorption by montmorillonite”**, Chemosphere, v. 28, No. 12, p. 2185-2196, 1994.

MORILLO, E., UNDABEYTIA, T. MAQUEDA, C. e RAMOS, A., **“Glyphosate Adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition”**, Chemosphere, v. 40, p. 103-107, 2000.

MURRAY, H. H. **Traditional and new applications for Kaolin, smectite and palygorskite: a general overview**. Applied Clay Science.v.17, p. 201-221, 2000.

MURRAY, HH. Capítulo 2 **Estrutura e Composição dos Minerais de Argila e suas Propriedades Físicas e Químicas**. Mineralogia de Argila Aplicada - Ocorrências, Processamento e Aplicação de Caulins, Bentonitas, Paligorskita -Sepiolita e Argilas Comuns, p.7 - 31, 2006.

NASCIMENTO, R.F., LIMA A.C.A., VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** 2 ed., Fortaleza, 2020.

NETO, E. T., NETO, A.B.T. Modificação Química de Argilas: **Desafios Científicos e Tecnológicos para a Obtenção de Novos Produtos com maior valor Agregados**. "Química Nova", v. 32, No.3, p. 809-817, 2009.

NUNES, Ramom Rachide. Vermicompostagem como tecnologia aplicada à valorização e reaproveitamento dos resíduos de curtume: **um estudo químico e agrônômico com vistas à produção orgânica de pimentão em ambiente protegido**. 263 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

OLIVEIRA, R.N., BARRETO, L.S., SOARES, G.A. **Caracterização de duas Argilas – Atapulgita E Sepiolita – Antes e após Ativação Ácida com HCl**. p.8, 2009. Disponível em: [https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area\\_associado/53/01-044.pdf](https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/53/01-044.pdf). Acessado em março de 2022.

OPAS/OMS - Organização panamericana da saúde/Organização Mundial da Saúde. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Brasília, 1997

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DÍAZ, F.R.V. **Organoclays : Properties, preparation and applications**. Applied Clay Science v. 42, p. 8-24, 2008.

PATOČKA, J. et al. **Oxime reactivation of acetylcholinesterase inhibited by toxic phosphorus esters: in vitro kinetics and thermodynamics**. Journal of Applied Biomedicine, Hradec Králové, v. 3, p. 91-99, May 2005.

PRATA, Fábio. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 55 Piracicaba, 2002. Acesso em: 16 mai. 2023.

REINOSO, F R **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales** Editora CYTED 165-192 Madri-Espanha 2004

Rezende E.I.P. **Utilização de argilominerais como fases de concentração de herbicidas em meio aquoso**. 2009, 77f. (Dissertação de Mestrado). Programa de pós-graduação em Química Universidade Federal do Paraná 2009.

RHOUTA, B., ZATILE, E., BOUNA, L., LAKBITA, O., MAURY, F., DAUDI L.,et.al. **Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich Clay from Marrakech High Atlas (Morocco)**. Phys Chem Minerals, v. 40, p. 411-424, 2013

RODRIGUES, P. V., SILVA, F. A. N. G., PONTES, F. V. M., BARBATO, C. N., Teixeira, V. G., ASSIS, T. C. de BRANDÃO, V. S. BERTOLINO, L. C., Adsorption of Glyphosate by Palygorskite. Materials Research, v.26, p.1-13, 2023. Disponível em: <http://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0335> .Acessado em julho de 2023.

RODRIGUES, P.V. Organofilização da Palygorskita de Guadalupe-PI/Brasil: **Elucidação do processo e mecanismo de interação com um surfactante catiônico**. 2020, 89f. (Dissertação de Mestrado). Programa de pós-graduação em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro 2020.

RODRIGUES, P.V., ASSIS, T.C., SILVA, F.A. N. G., PONTES, F.V.M., BARBATO, C.N., BERTOLINO, L.C. **Otimização do Processo de Organofilização da Palygorskita (Pi/Brasil) Visando a Remoção de Agrotóxico em Efluente Aquoso Sintético**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG, 2019.

SANTOS T.M., BATISTA R.O.S. **Ciência, Técnica e Risco: Os agrotóxicos no perímetro irrigado de Jacarecica I e os impactos na saúde do trabalhador. Programa de pós graduação em sociologia**. Universidade Federal de Sergipe, 2016.

SARKAR, B., MEGHARAJ, M., XI, Y., NAIDU, R. **Surface charge characteristics of organo-palygorskite and adsorption of p-nitrophenol in flow-through reactor system**. Chemical Engineering Journal, v. 185-186, p. 35-43, 2012.

SCHMIDT, M.L. G, GODINHO, P.H. **Um Breve Estudo Acerca do Cotidiano do Trabalho de Produtores Rurais: Intoxicações por Agrotóxicos e Subnotificação**. Revista Brasileira de Saúde Ocupacional, São Paulo, v. 113, p. 27-40, 2006.

SHEALS, J., PERSSON, P., HEDMAN, B. IR and EXAFS Spectroscopic Studies of **Glyphosate Protonation and Copper (II) Complexes of Glyphosate in Aqueous Solution**. Inorganic Chemistry . v. 40, No.17, p. 4302-4309, 2001.

SIMÕES, K.M.A., NOVO, B.L., FELIX, A.A.S., AFONSO, J.C., BERTOLINO, L.C., SILVA, F.A.N.G. **Dressing de Minério e Caracterização Tecnológica de Palygorskita do Piauí/Brasil para Aplicação como Adsorvente de Metais Pesados**. A Série Minerais, Metais e Materiais, p. 261-267, 2017.

SINGH, S., KUMAR, V., KAUR SIDHU, G., SINGH, J. **Kinetic study of the biodegradation of glyphosate by indigenous soil bacterial isolates in presence of humic acid, Fe (III) AND Cu (II) ions**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, 103098, 2019.

STEPHEN, G E., KREKELER, M.P.S. **The Structures and Microtextures of the Palygorskite-Sepiolite Group Minerais**, Developments in Clay Science, v. 3, p. 3-32, 2011.

SUÁREZ, M.; GARCIA-ROMERO, E. **FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet**. Applied Clay Science, v. 31, p. 154-163, 2006.

SWANSON, N.L., LEU, A., ABRAHAMSON, J. AND WALLET, B. **Genetically Engineered Crops, Glyphosate and the Deterioration of Health in the United States of America**. Journal of Organic Systems, v. 9, p. 6-37, 2014.

TERRA, F.H.B. **A Indústria de Agrotóxicos no Brasil**. (Dissertação Mestre). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Econômico, Departamento de Economia, Setor de Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do Paraná, 2008.

TONI, L.R.M., SANTANA, H., ZAIA, D.A.M. **Adsorção de Glifosato sobre Solos e Minerais.** *Química Nova*, v. 29, No. 4, p. 829-833, 2006.

UNDABEYTIA, T., MORILLO, E., MAQUEDA, C.; Estudo FTIR de Glifosato-Complexos de Cobre. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 50, p. 1918-1921, 2002.

VASCONCELOS, Y. **Agrotóxicos na berlinda.** *Revista Pesquisa FAPESP*. v. 271, p. 18-27, 2018.

WANG W., WANG A. Chapter 2: PLYGORSKITE NANOMATERIALS: STRUCTURE, PROPERTIES, AND FUNCTIONAL APPLICATIONS. In: WANG, W. WANG, A. **Nanomaterials from Clay Minerals, Micro and Nano Technologies**, Elsevier, 2019.

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*, v. 280, p. 27-35, 2004.

WHO (World Health Organization). The who Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241547963>. Acessado em julho de 2023.

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.

YAN, W., LIU, D., TAN, D., YUAN, P., & CHEN, M. FTIR Spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 97, p. 1052-1057, 2012.

YARLAGADDA, P.S., MATSUMOTO, M.R., VANBENSCHOTEN, J.E., KATHURIA, A. **Characteristics of Heavy Metals in Contaminated Soils.***Journal of Environmental Engineering*, v. 121, No.4, p. 276-286, 1995.

ZHUANG, G., ZHANG, Z., JABERB, M. **Organoclays used as colloidal and rheological additives in oil-based drilling fluids: An overview.***Applied Clay Science*.v. 177, p. 63-81, 2019.

ZHUO C, JIA D., LIU M., LIU X., LI C. **Removal of glyphosate from aqueous solution using nanosized copper hydroxide modified resin: Equilibrium Isotherms and Kinetics.** *Journal of Chemical Engineering*. v. 62, p. 3585-3592, 2017.

ZUO, R., JIN, S., YANG, J., WANG, J., GUAN, X., MENG, L., et. al. **Removal of strontium from aqueous solutions by sodium dodecyl sulfate-modified palygorskite.***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. v. 321, p. 151-159, 2019.