

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

PATRICIA VIANA RODRIGUES

APLICAÇÃO DE Palygorskita na Adsorção de Glifosato em Efluente
Aquoso

Rio de Janeiro

2018

PATRICIA VIANA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE Palygorskita na Adsorção de Glifosato em
Efluente Aquoso**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para à obtenção do título de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co-Orientador: Luiz Carlos Bertolino

Rio de Janeiro

2018

Ficha catalográfica

Rodrigues, Patricia Viana.

Aplicação de palygorskita na adsorção de glifosato em efluente aquoso. Patricia V. Rodrigues – 2018.

72 f. : il.

Orientadora: Fernanda A. N. G. da Silva

Co-Orientador: Luiz Carlos Bertolino

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Argila. 2. Palygorskita. 3. Organofilização. 4. Agrotóxicos. 5. Glifosato. 6. Caracterização. 7. Adsorção.

PATRICIA VIANA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE Palygorskita na Adsorção de Glifosato em Efluente
Aquoso**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química com Atribuições Tecnológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Rio de Janeiro, 20 de julho de 2018.

Profª. Dra. Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva
(Orientadora)

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
(Co-Orientador)

Profª. Dra. Cássia Curan Turci
(DQI – IQ/UFRJ)

Profª. Dra. Carla Napoli Barbato
(IFRJ – Campus Duque de Caxiais)

Prof. Dr. Josino Costa Moreira
(CESTEH – Fiocruz)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Nelson e Ana Lúcia, por me apoiarem, pelo incentivo e investimento na minha educação, carinho, conversas e conforto em dias difíceis. Obrigada por entender os momentos conturbados de final de período e por sempre acreditar na minha capacidade.

À minha orientadora Fernanda pelo carinho, paciência, compreensão, estímulo e conversas. Muito obrigadas por acredita em mim e por me aconselhar nos momentos difíceis, pelos ensinamentos e pela orientação acadêmica desde o início da faculdade.

Ao meu orientador Bertolino por ter me recebido no CETEM e pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Este período trabalhando com ele foi muito importante para o meu aprendizado intelectual e pessoal.

Ao grupo de pesquisa pela ajuda, estímulo, trocas de conhecimento e conversas na hora do almoço. Este ambiente amigável contribuiu muito para o desenvolvimento desse trabalho de maneira leve. Obrigada Bruna, Rayssa, Vitor Brandão, Victor, Luana e Luan.

Aos meus professores da UFRJ, em especial à Cássia Turci, Rosa, Rosane San Gil, Roberto Amado, Arnaldo, Ivo Lopez, Marcelo Neto, Ribamar, pelo conhecimento transmitido por meio de aulas didáticas.

Ao CETEM pela estrutura laboratorial e seus técnicos e funcionários que me ajudaram no dia a dia do laboratório com seu conhecimento técnico e científico. Meu obrigado ao Nininho, Josimar, Tio, Antonieta e Jaqueline. Ao Andrey, Marco e Kátia pelo auxílio na análise de ICP OES. À Elayne e Fabinho pelos ensinamentos técnicos no equipamento utilizado para análise de potencial Zeta.

Aos meus amigos da UFRJ, Taynara, Vinicio, José Maurício, Nathália, Laryssa, Fernanda, Anderson e Jéssica, pela parceria nos trabalhos, conversas no almoço e nos corredores, pelos cadernos e livros emprestados, pelas dúvidas tiradas e por proporcionar um ambiente mais leve na faculdade.

Aos meus amigos de infâncias, Isabela, Paula Ramos e Felipe, pelo apoio, encorajamento, momentos de desabafo e comemorações de conquistas.

Aos meus amigos Pedro, Juliana, Bárbara, Patrícia, Maria e Mariana pelas saídas, conversas e momentos de descontração nos dias alegres e tristes. Muito obrigada pelas saídas pós prova de física.

RESUMO

Palygorskita é um argilomineral formado por silicato de alumínio e de magnésio hidratado que apresenta carga superficial negativa. Estudos recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para a remoção de glifosato, princípio ativo de herbicidas, em meio aquoso por meio de processo de adsorção (XI et al., 2010). Para tanto, é necessário organofilizar a palygorskita com surfactante catiônico a fim de mudar a sua carga superficial de negativa para positiva e, desse modo, promover a interação com o glifosato. Esse trabalho teve como objetivo a organofilização de uma amostra de palygorskita, da região de Guadalupe (PI/Brasil), previamente beneficiada e organofilizada, pela adição de brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) de acordo com a metodologia realizada por Middea (2014). A relação entre palygorskita e CTAB foi igual a 1:0,01 (Paly_201), 1:0,1 (Paly_202), 1:1,0 (Paly_203), 1:1,5 (Paly_204) (% p/p), e a palygorskita organofilizada que apresentou melhor resultado de organofilização foi utilizada em ensaios de adsorção em batelada, segundo o planejamento experimental $2^{(4-1)}$ com solução aquosa de glifosato padrão. As amostras beneficiada e organofilizadas foram caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), medidas de análise estrutural (BET) e de carga superficial (potencial Zeta). Os resultados indicaram que todas as amostras foram organofilizadas devido o espectro de FTIR apresentar bandas de absorção características de carbono secundário do CTAB; a análise de carga superficial (potencial Zeta) sugeriu mudança na carga superficial da amostra na faixa de pH analisada (1,5 – 12) para as duas amostras tratadas com maior concentração de CTAB (Ply_203 e Paly_204); a análise dos resultados de DRX indicou que não houve aumento do espaço interlamelar da palygorskita. Isto sugere que as amostras Paly_203 e Paly_204 podem ser aplicadas na remoção de glifosato presente em efluente aquoso, sendo a Paly_203 escolhida por apresentar menor quantidade de CTAB. Os resultados mais expressivos dos ensaios de adsorção apresentaram cerca de 86% de adsorção, esses foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, que indicaram que o processo de adsorção é o de quimiossorção e a energia de Gibbs igual a $-1,8976 \text{ kJ mol}^{-1}$ indica ser espontâneo.

Palavras-chave: Palygorskita. Organofilização. Adsorção. Herbicida. Glifosato.

ABSTRACT

Palygorskite is a clay mineral formed of aluminum silicate and hydrated magnesium that has negative surface charge. Recent studies indicate that palygorskite can be used for the removal of glyphosate, the active principle of herbicides, in aqueous media by adsorption process (XI et al., 2010). Therefore, it is necessary to organophilize the palygorskite with cationic surfactant in order to change its surface charge from negative to positive and, thus, to promote interaction with glyphosate. The objective of this work was to organophilize a sample of palygorskite from the region of Guadalupe (PI / Brazil), previously benefited and characterized by the addition of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) according to the methodology performed by Middea (2014). The relationship between palygorskite and CTAB was 1: 0.01 (Paly_201), 1: 0.1 (Paly_202), 1: 1.0 (Paly_203), 1: 1.5 (Paly_204) (% w / w), and the organophilized palygorskite that presented the best organophilization result was used in batch adsorption assays according to the experimental design $2^{(4-1)}$ with aqueous standard glyphosate solution. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), structural analysis (BET) and surface charge (Zeta potential). The results indicated that all samples were organophilized because the FTIR spectrum exhibited secondary carbon characteristic absorption bands of CTAB; the superficial charge analysis (Zeta potential) suggested a change in the surface charge of the sample in the analyzed pH range (1.5 - 12) for the two samples treated with the highest concentration of CTAB (Paly_203 and Paly_204); the analysis of the XRD results indicated that there was no increase in the interlamellar space of the palygorskite. This suggests that the Paly_203 and Paly_204 samples can be applied in the removal of glyphosate present in aqueous effluent, chose Paly_203 because it has a smaller amount of CTAB. The most significant adsorption test results showed about 86% adsorption, these were adjusted by the Langmuir and Freundlich models, which indicated that the adsorption process is chemisorption and the Gibbs energy is $-1.8976 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicates to be spontaneous.

Keywords: Palygorskite. Organofilization. Adsorption. Herbicide. Glyphosate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Estrutura do tipo 2:1 da palygorskita.....	16
Figura 2.2 -	Estrutura da palygorskita.....	17
Figura 2.3 -	Representação esquemática da reação de organofilização entre um sal quaternário de amônio e um argilomineral com cátions trocáveis entre as lamelas	18
Figura 2.4 -	Ilustração dos processos que podem ocorrer após a aplicação de agrotóxico no solo.....	20
Figura 2.5 -	Estrutura química do glifosato.....	21
Figura 2.6 -	Etapas de dissociação do glifosato	23
Figura 2.7 -	Ilustração do processo de adsorção.....	25
Figura 2.8 -	Formas possíveis de isoterma de adsorção.....	27
Figura 2.9 -	Os seis tipos de isoterma.....	28
Figura 2.10 -	Histerese em isotermas.....	29
Figura 4.1 -	Mapas ilustrativos, em (A) a região de Guadalupe, PI/Brasil, e, em (B), a região da Mina Velha.....	33
Figura 4.2 -	Palygorskita da Mina Velha, em (A) área de coleta, e, em (B), coleta da amostra.....	34
Figura 4.3 -	Estrutura química do brometo de cetiltrimetil amônio.....	35
Figura 4.4 -	Diagrama de blocos referente à organofilização da Paly_20.....	36
Figura 4.5 -	Ensaio de adsorção em mesa agitadora.....	41
Figura 5.1 -	Difratogramas de raios X, $\text{CoK}\alpha$, das amostras de palygorskita antes (Paly-20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).....	43
Figura 5.2 -	Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).....	45
Figura 5.3 -	Espectros de RMN de ^{29}Si da palygorskita antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).....	46
Figura 5.4 -	Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras beneficiada (Paly_20) e organofilizadas (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).....	47

Figura 5.5 -	Espectros de RMN de ^{13}C da amostra CTAB puro e Paly_204 e em tempo de contato de 200 e 2.000 μs	48
Figura 5.6 -	Isotermas de Adsorção e Dessorção do N_2 pelo método B.E.T. para a Paly_20.....	59
Figura 5.7 -	Curvas do potencial Zeta das amostras antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).....	51
Figura 5.8 -	Valores de adsorção de glifosato observado (○) e esperado (■) usando modelo empírico (Equação 6.1). As barras de erro são intervalos de confiança calculados usando o <i>student distribution</i> com três réplicas no ponto central e nível de confiança de 95%.....	55
Figura 5.9 -	Superfície resposta do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ segundo as variáveis independentes massa e pH obtido pelo programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão.....	56
Figura 5.10 -	Superfície resposta do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ segundo as variáveis independentes tempo e pH obtido pelo programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão.....	57
Figura 5.11 -	Superfície resposta do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ segundo as variáveis independentes massa de palygorskita e concentração inicial da solução de glifosato obtido pelo programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão.....	58
Figura 5.12 -	Curva de adsorção do glifosato pela Paly_203.....	61
Figura 5.13 -	Isoterma de adsorção para os glifosato linearizada, em (A), por meio do modelo de Langmuir e, em (B), por meio do modelo de Freudlich.	62
Figura 5.14 -	: Espectros vibracional na região do infravermelho das amostras glifosato padrão (Gli_PA), Paly_203, Paly_203_ads, em (A), bandas assinaladas entre 4.000 e 800 cm^{-1} e, em (B) bandas assinaladas entre 1.400 e 800 cm^{-1}	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Classificação dos agrotóxicos quanto à espécie a ser combatida.....	19
Tabela 2.2 -	Classificação de toxicidade dos agrotóxicos de acordo com o Ministério da Saúde.....	21
Tabela 2.3 -	Propriedades físico-químicas do glifosato.....	22
Tabela 2.4 -	Diferença entre fisiossorção e quimiossorção.....	26
Tabela 2.5 -	Classificação do poro segundo seu diâmetro	28
Tabela 4.1 -	Parâmetros do plasma do Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e do método utilizado.....	39
Tabela 4.2 -	Variáveis independentes com seus níveis e o ponto central do planejamento experimental 2^{4-1}	40
Tabela 4.3 -	Condições experimentais dos ensaios de adsorção, de acordo com o planejamento experimental $2^{(4-1)}$, com os pontos centrais.....	41
Tabela 4.4 -	Planejamento experimental $2^{(4-1)}$	42
Tabela 5.1 -	Dados referentes à análise de BET da palygorskita antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204)...	50
Tabela 5.2 -	Condições experimentais e resultados do planejamento experimental 2^{4-1} dos ensaios de adsorção utilizando palygorskita organofilizada (Paly_203) em solução aquosa de glifosato padrão.....	53
Tabela 5.3 -	Parâmetros estimados (efeito) dos valores experimentais da adsorção de glifosato pela Paly_203.....	54
Tabela 5.4 -	Concentração inicial e no equilíbrio de fósforo e glifosato das amostras utilizadas na isoterma de adsorção.....	60
Tabela 5.5 -	Assinalamento das bandas na região do infravermelho (cm^{-1}) da amostra de glifosato padrão (Gli_PA).....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	ARGILOMINERAL.....	15
2.1.1	Palygorskita.....	15
2.1.2	Palygorskita Organofilizada.....	17
2.2	AGROTÓXICO.....	18
2.2.1	Herbicida – glifosato.....	21
2.3	ADSORÇÃO.....	24
2.3.1	Modelo de Langmuir.....	29
2.3.2	Modelo de Freundlich.....	30
2.4	PALYGORSKITA COMO ADSORVEDOR DE AGROTÓXICO.....	31
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	ORGANOFILIZAÇÃO.....	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA PALYGORSKITA BENEFICIADA E ORGANOFILIZADA.....	35
4.2.1	Difratometria de raio X (DRX).....	36
4.2.2	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.2.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	37
4.2.4	Análise BET.....	37
4.2.5	Medidas de carga superficial (potencial Zeta).....	37
4.3	ADSORÇÃO.....	38
4.3.1	Preparo das soluções de glifosato padrão.....	38
4.3.2	Ensaio de adsorção.....	39
4.3.3	Caracterização da palygorskita organofilizada após os ensaios de adsorção.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA PALYGORSKITA BENEFICIADA E APÓS ORGANOFILIZAÇÃO.....	43

5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM A PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA.....	51
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA APÓS OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	63
6	CONCLUSÃO.....	66
7	TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

Argilominerais são compostos por silicato de alumínio, de ferro e de magnésio hidratados com estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedro de óxido de silício, ordenado de forma hexagonal, associados a folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (COELHO et al., 2007).

A palygorskita é um argilomineral com composição química de célula unitária $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$. A sua estrutura cristalina é formada por uma camada octaédrica de óxido de magnésio (MgO) entre duas camadas tetraédricas de óxido 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 confere uma carga superficial negativa (GALLAN, 1996, HADEN; SCHWINT, 1967, LUZ e ALMEIDA, 2005).

A partir de 1960, com a Revolução Verde, houve o incentivo ao desenvolvimento de tecnologias voltadas para modernização da agricultura através de máquinas e aplicação de compostos químicos (agrotóxicos) nas lavouras para o controle de pragas e de doenças de plantas. Isto promoveu a crescente oferta de alimentos para a sociedade (PERES e MOREIRA, 2003).

Dentre os agrotóxicos existentes os herbicidas se destacam representando 45% do consumo nacional, sendo o glifosato o princípio ativo de muitos destes herbicidas. O uso indiscriminado desses produtos associado à inadequada ou inexistente infraestrutura dos equipamentos de proteção individual (EPI's) e de máquinas, bem como, a sua lavagem inapropriada, promovem a contaminação do meio aquático e terrestre, além disso, causam problemas na saúde humana e de animais (CAMPANHOLA e BETTIOL, 2002, ANVISA; UFPR, 2012, CARNEIRO et al., 2012).

O glifosato (N-(fosfometil)glicina) é um composto orgânico com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ presente em muitos herbicidas comerciais (ROUNDUP), classificado como organofosfato e predominantemente aniônico em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002).

Embora a toxicidade oral do glifosato de grau técnico para os mamíferos seja baixa, com a $*DL_{50}$ variando de 800 a $> 5.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal para diferentes espécies de animais (McCOMB et al., 2008; WHO, 2009), diversas pesquisas buscaram estudar os potenciais efeitos crônicos do herbicida glifosato.

Estudos recentes mostraram que o uso do glifosato pode ser responsável por doenças humanas, como diversos tipos de câncer, deficiências, além de abortos e de doenças

dermatológicas e respiratória (VAN BRUGGEN et al, 2018). Devido a esses dados em 2015 a *World Health Organization* (WHO) reclassificou o herbicida glifosato para provavelmente carcinogênico para humanos. Com isso, a ANVISA atualmente está reavaliando o perfil de segurança do agrotóxico glifosato.

Pesquisas recentes indicam que a palygorskita pode ser utilizada na remoção de glifosato em meio aquoso (XI et al., 2010), pois a sua elevada área superficial específica (25 a 210 m² g⁻¹) e a sua capacidade de troca catiônica (20 a 40 meq 100 g⁻¹) associadas a sua estrutura fibrosa contribuem para a aplicação na adsorção de agrotóxicos (LUZ e ALMEIDA, 2005 e MURRAY, 1996).

No entanto, para aplicá-la como adsorvedora de glifosato é necessário primeiro realizar o processo de organofilização a fim de mudar 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).

Diante do exposto, esse Trabalho de Conclusão de Curso propõe um estudo de organofilização da palygorskita e sua aplicação na adsorção de glifosato padrão contido em efluente sintético.

*DL₅₀: quantidade de substancia capaz de matar 50% dos animais de um lote utilizados para experiência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILOMINERAL

Argilominerais são usados pela sociedade desde a antiguidade para a fabricação de equipamentos usados no dia a dia como peças de materiais cerâmicos e utensílios domésticos (SANTOS, 1992). Este termo é utilizado para classificar minerais que possuem tamanho de partícula inferior a 2 μm (MOORE E REYNOLDS, 1997). Referem-se a materiais encontrados na natureza podendo ser constituintes de solo associado a diferentes materiais e em depósitos minerais no estado puro (CALLISTER, 2002).

Argilominerais são compostos por silicato de alumínio, de ferro e de magnésio hidratados com estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedro de óxido de silício, ordenado de forma hexagonal, associados a folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (COELHO et al., 2007).

Podem ser classificados de acordo com a sua estrutura cristalina em 1:1 ou 2:1. Os argilominerais 1:1 são compostos por uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, os quais pertencem aos grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Já os argilominerais 2:1 apresentam uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas e estão presentes os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da palygorskita – sepiolita (COELHO et al., 2007).

Devido às suas características, os argilominerais apresentam diversas propriedades que possibilitam o seu uso em atividades industriais, dentre as quais destacam-se: agentes de branqueamento para óleos minerais e vegetais, parafinas, gordura, manteiga e vinho, catalisadores de reações químicas, fluídos de perfuração, componentes de tintas, adsorvedor de graxas, óleos e contaminantes como, por exemplo, metais pesados e herbicidas (GALLAN, 1996).

2.1.1 Palygorskita

A palygorskita é um argilomineral com composição química de célula unitária $(\text{Mg},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A sua estrutura cristalina é formada por camadas que juntas formam uma lamela, as quais são formadas por uma camada octaédrica de óxido de magnésio (MgO) entre duas camadas tetraédricas de óxido de silício (SiO_2), ordenadas de forma hexagonal, sendo, portanto um argilomineral do tipo 2:1 (Figura 2.1) (HADEN; SCHWINT, 1967, GALLAN, 1996).

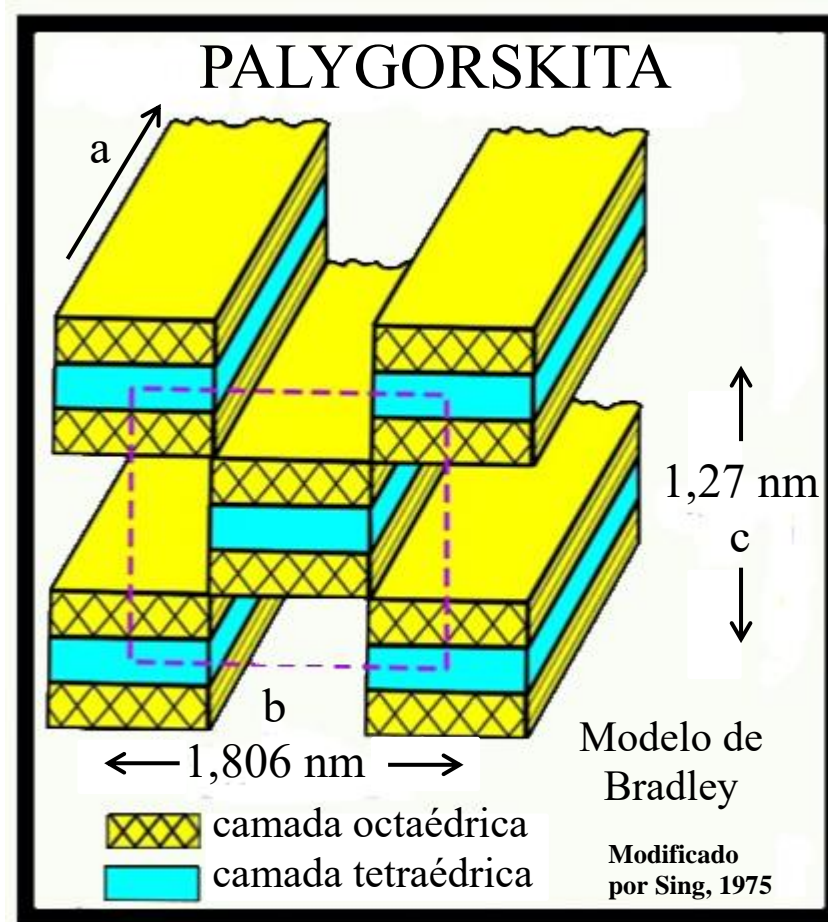


Figura 2.1: Estrutura do tipo 2:1 da palygorskita

Fonte: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/seppaly.htm>

Os tetraedros e os octaedros são unidos por compartilhamento de oxigênio presentes nos vértices dessas estruturas geométricas formando ligações O-Si-O. Já os oxigênios localizados na superfície estão ligados a prótons formando o grupo silanol (SiO-H) (Figura 2.2), contribuindo para a hidrofiliçidade da palygorskita. A cada três tetraedros de silício ocorre a inversão em 180° da estrutura, o que explica a sua estrutura fibrosa. Esta estrutura cristalina resulta em canais abertos (1,81 x 1,27 nm), formando cristais alongados de hábito fibroso (GALAN, 1996; MURRAY, 1996; LUZ e ALMEIDA, 2005).

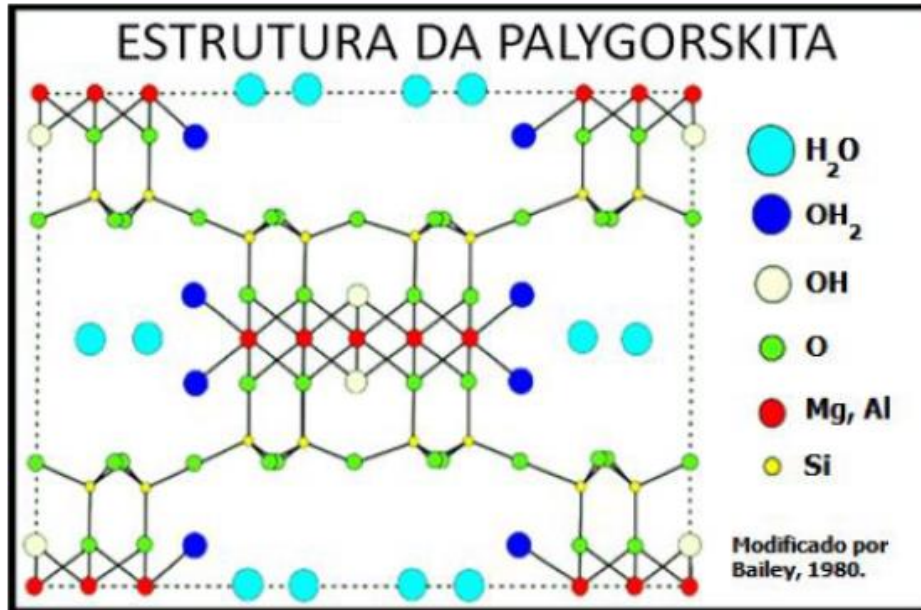


Figura 2.2: Estrutura da palygorskita

Fonte: <http://pubs.usgs.gov/openfile/of01-041/htmldocs/images/palstru.jpg>

A palygorskita pode apresentar substituições isomórficas em sua estrutura cristalina, as mais comuns são 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 confere uma carga superficial negativa. Essa carga negativa é compensada pelos cátions presentes no espaço interlamelar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) (LUZ e ALMEIDA, 2005).

O tamanho pequeno de sua partícula (menor que $37 \mu\text{m}$) e o seu hábito fibroso associados aos cátions trocáveis lhe conferem uma elevada área superficial (125 a $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e capacidade de troca catiônica de 20 a $40 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$. Consequentemente, a palygorskita é muito utilizada como agente descorante, como argilas de fluido de perfuração e na adsorção de metais pesados e agrotóxicos, entre outros (LUZ e ALMEIDA, 2005; MURRAY, 1996).

2.1.2 Palygorskita Organofilizada

A palygorskita por apresentar carga superficial negativa demonstra elevada afinidade com compostos catiônicos. Já para ser possível a sua interação eficaz com substâncias aniônicas é necessário modificar a sua carga superficial de negativa para positiva. Isto pode ser feito por meio da organofilização que se baseia na modificação orgânica da palygorskita com surfactante catiônico, geralmente sal quaternário de amônio com cadeia hidrocarbônica longa (PAIVA et al., 2008).

Este procedimento consiste na substituição dos cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar da palygorskita por surfactante ou pela adsorção destes na superfície do argilomineral (Figura 2.3). A capacidade de troca catiônica de um argilomineral está relacionada com a quantidade de surfactante ligado a ele (PAIVA et al., 2008).

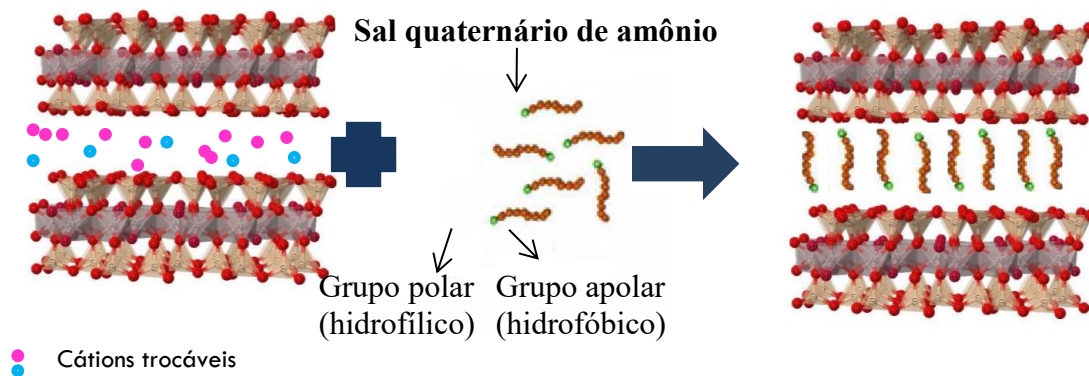


Figura 2.3: Representação esquemática da reação de organofilização entre um sal quaternário de amônio e um argilomineral com cátions trocáveis entre as lamelas.

Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/2572094/> (modificado)

Fonte: ARAUJO e MELO, 2012 (modificado)

Segundo Wang et al., 2004, que estudou a organofilização de montmorillonita a adsorção de amônia quaternária ocorre em pelo menos três etapas. A primeira consiste na inserção de surfactante no espaço interlamelar por troca catiônica, o que contribui para a agregação das partículas. Depois, com o aumento da concentração de surfactantes, estes são adsorvidos na superfície externa dos agregados por meio de troca catiônica e interação hidrofóbica, esta última etapa promove a mudança da carga superficial do argilomineral de negativa para positiva e contribui para a dispersão da argila.

2.2 AGROTÓXICO

A partir de 1960, com a Revolução Verde, houve o incentivo ao desenvolvimento de tecnologias voltadas para modernização da agricultura através de máquinas e aplicação de compostos químicos (agrotóxicos) nas lavouras, os quais associados a incentivos fiscais proporcionaram o aumento da produção agrícola. Isto promoveu a crescente oferta de alimentos para a sociedade (PERES e MOREIRA, 2003).

Agrotóxicos é um grupo de substâncias químicas usadas para o controle de praga e doenças de plantas visando o aumento da produção agrícola. Um dos modos de classificá-los é por meio da espécie a ser combatida. Na Tabela 2.1 é possível observar as principais categorias de agrotóxicos (PERES e MOREIRA, 2003).

Tabela 2.1: Classificação dos agrotóxicos quanto à espécie a ser combatida.

Agrotóxico	Espécie a ser combatida
Inseticida	Insetos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas invasoras (ervas daninha)
Bactericida	Bactéria

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da UFPR, divulgado em abril de 2012, nos últimos dez anos, o mercado mundial de agrotóxico cresceu 93%, enquanto, o mercado brasileiro cresceu 190%.

Desde 2008 o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxico do mercado mundial. Analisando a comercialização dos agrotóxicos no mercado nacional, os herbicidas se destacam representando 45%, enquanto pesticidas, inseticidas e demais categorias correspondem a 14, 12 e 29% do mercado nacional, respectivamente (ANVISA; UFPR, 2012, CARNEIRO et al., 2012). Em 2008 foram aplicados 986,5 mil toneladas de agrotóxico, já em 2009 o consumo ultrapassou um milhão de toneladas (LONDRES, 2011).

O uso indiscriminado desses produtos associado à inadequada ou inexistente infraestrutura dos equipamentos de proteção individual (EPI's) e de máquinas, bem como, a sua lavagem inapropriada, promovem a contaminação do meio aquático e terrestre, além disso, causam problemas na saúde humana e de animais (CAMPANHOLA e BETTIOL, 2002).

Estima-se que 30% do agrotóxico atingem áreas não alvos mesmo quando é respeitado todas as normas técnicas de segurança (LONDRES, 2011), conseqüentemente é inevitável a contaminação do meio ambiente. A Figura 2.4 ilustra os processos que podem ocorrer após a aplicação de agrotóxico no solo.

No meio ambiente o agrotóxico quando infiltrado no solo pode ser adsorvido pelas moléculas que o compõe, ser absorvido pelas raízes das plantas, sofrer decomposição química ou biológica, ou lixiviação. A degradação biológica e química consiste na decomposição do agrotóxico por microrganismos ou compostos químicos presentes no solo, respectivamente. No primeiro caso, geralmente, o agrotóxico é transformado em gás carbônico, água e sais minerais pelo metabolismo de microrganismos (STEFFEN et al., 2011).

A lixiviação contribui para a contaminação do lençol freático por meio da percolação destes compostos nas fraturas e nos poros existentes nas rochas ou no solo. Os corpos d'água podem também ser contaminados pelo escoamento superficial. A volatilização das moléculas de agrotóxicos contribui para a poluição atmosférica (STEFFEN et al., 2011).

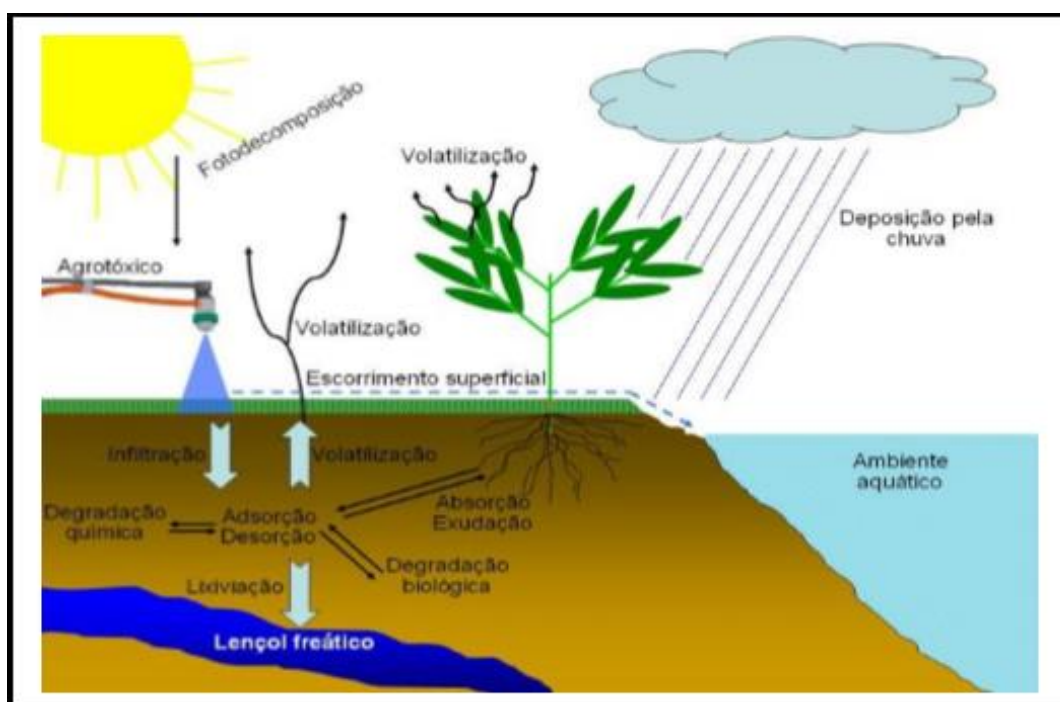


Figura 2.4: Ilustração dos processos que podem ocorrer após a aplicação de agrotóxico no solo

Fonte: (STEFFEN et al., 2011).

Os agrotóxicos são classificados de acordo com a sua toxicidade que é a capacidade inerente e potencial de um composto químico causar danos a um organismo vivo. Nas embalagens dos agrotóxicos encontra-se a cor que representa a sua classe de toxicidade (Tabela 2.2) de acordo com o Ministério da Saúde.

Tabela 2.2: Classificação de toxicidade dos agrotóxicos de acordo com o Ministério da Saúde.

Classe	Toxicidade	Cor da embalagem
I	Extremamente tóxico	Faixa vermelha
II	Altamente tóxico	Faixa amarela
III	Moderadamente tóxico	Faixa azul
IV	Pouco tóxico	Faixa verde

2.2.1 Herbicida – glifosato

O glifosato (N-(fosfometil)glicina) é um composto orgânico com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ presente em muitos herbicidas comerciais (ROUNDUP). Ele é considerado o princípio ativo das formulações, sendo classificado, de acordo com a sua estrutura química (Figura 2.5), como um organofosfato. Na Tabela 2.3 encontram-se as propriedades físico-químicas do glifosato (JUNIOR e SANTOS, 2002).

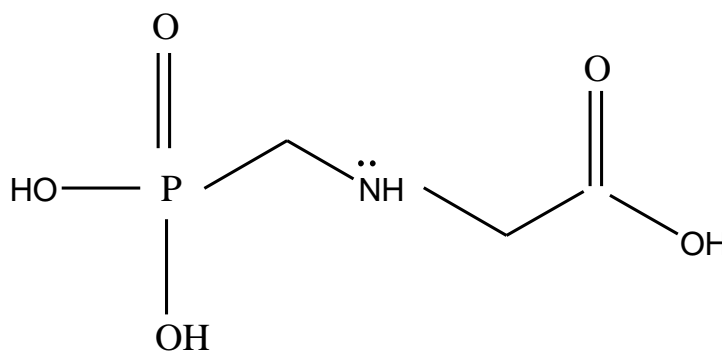


Figura 2.5: Estrutura química do glifosato

Fonte: (TONI et al., 2006)

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas do glifosato

Fórmula molecular	C₃H₈NO₅P
Massa molecular	169,1 g mol ⁻¹
Solubilidade em água (T = 25°C)	25 g L ⁻¹
Ponto de fusão	200°C
Densidade aparente	0,5 g cm ³

O glifosato atua nas plantas inibindo a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs) que participa da síntese de aminoácidos aromáticos essenciais. A planta não é capaz de metabolizar o glifosato, portanto, este é majoritariamente destinado para o solo e o meio aquático (TONI et al., 2006).

O glifosato é um composto anfótero que apresenta quatro valores de pK, sendo eles pK₁ = 0,8, pK₂ = 2,16, pK₃ = 5,46 e pK₄ = 10,14, de acordo com o grupo de dissociação. A Figura 2.6 ilustra as etapas de dissociação deste composto, assim, a primeira etapa consiste na perda de H⁺ de um dos oxigênios do grupo H₂PO₃⁻, a segunda consiste da perda de H⁺ do grupo COOH do ácido carboxílico, a terceira do segundo oxigênio do grupo HPO₃²⁻, e por fim, a desprotonação do grupo amino NH₂. Com isso, nota-se que o glifosato é predominantemente aniônico em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002).

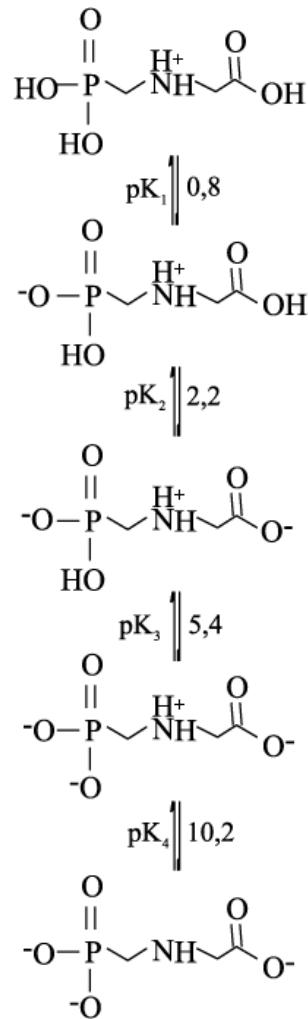


Figura 2.6: Etapas de dissociação do glifosato

Fonte: (JUNIOR e SANTOS, 2002)

O herbicida que contém glifosato na sua composição é não seletivo devido ao combate de todos os grupos de plantas daninhas e é aplicado na agricultura após o aparecimento destas, porém antes de prejudicar o desenvolvimento da cultura, sendo classificado como pós-emergentes. O glifosato é absorvido pelas folhas e transportado as regiões de crescimento ativo, de reprodução ou de armazenamento das ervas daninhas a fim de combater a sua proliferação ou eliminá-las, sendo chamados de herbicidas sistêmicos (MARCHI, et al., 2008).

Embora a toxicidade oral do glifosato de grau técnico para os mamíferos seja baixa, com a *DL₅₀ variando de 800 a >5000 mg kg⁻¹ de peso corporal para diferentes espécies de animais (McCOMB et al., 2008; WHO, 2009), diversas pesquisas buscaram estudar os potenciais efeitos crônicos do herbicida glifosato.

Estudos recentes indicam uma possível relação entre o uso crescente de glifosato e algumas doenças humanas, como diversos tipos de câncer, deficiências renais, distúrbios neurológicos, tais como transtorno do déficit de atenção com hiperatividade, autismo, doença de Alzheimer e de Parkinson. Além de abortos e doenças dermatológicas e respiratórias (VAN BRUGGEN et al, 2018).

O glifosato promove a destruição de fonte de alimentos e do meio ambiente de alguns pássaros e anfíbios devido ser classificado como não seletivo. Os animais mais sensíveis ao glifosato são os peixes e os invertebrados aquáticos (JUNIOR e SANTOS, 2002).

Com base nesses fatores em 2015 *World Health Organization* (WHO) reclassificou o herbicida glifosato para provavelmente carcinogênico para humanos. Com isso, a ANVISA atualmente está reavaliando o perfil de segurança do agrotóxico glifosato.

Devido aos problemas associados a saúde humana e ambiental foi estabelecido pelo Ministério da Saúde, segundo a Portaria 2.914/2011, que o valor máximo permitido (VMP) de glifosato em água de consumo é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Já a Resolução CONAMA 357/2005 determinou que o valor máximo permitido de glifosato nas águas doces de classe 1 e classe 2 é de $65 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e para águas doces de classe 3 é de $280 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

*DL₅₀: quantidade de substancia capaz de matar 50% dos animais de um lote utilizados para experiência.

2.3 ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno físico-químico que ocorre na superfície de um sólido, chamado de adsorvente, o qual interage com moléculas de gás ou líquidos chamados de adsorbato (Figura 2.7) (NASCIMENTO et al., 2014).

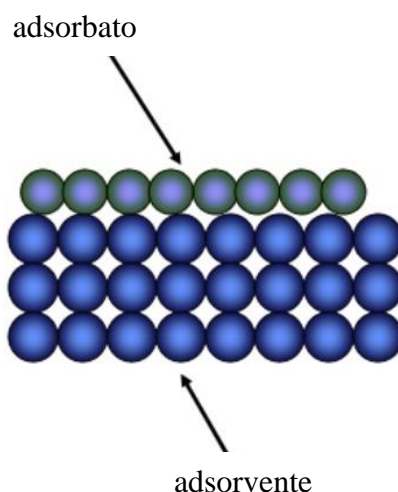


Figura 2.7: Ilustração do processo de adsorção.

Fonte: <https://www.slideshare.net/chemiostar188979/seminar-core-slides-malaysia-dec-2013>

Por meio de estudos de adsorção, é possível quantificar e qualificar a capacidade de determinados sólidos de concentrar em sua superfície moléculas provenientes de fases líquidas ou gasosas. Esta operação, então, pode ser aplicada em processos de separação de componentes de misturas fluidas ou em processos de troca iônica (NASCIMENTO, 2014).

A adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas enquanto a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvida (ALVES, 2005).

Em relação ao fenômeno de adsorção, podemos distinguir dois diferentes tipos de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). As diferenças entre essas adsorções podem ser observadas na Tabela 2.4 (NASCIMENTO et al., 2014).

Tabela 2.4: Diferença entre fisiossorção e quimiossorção (NASCIMENTO et al., 2014).

	Fisiossorção	Quimiossorção
Interação adsorvato/adsorvente	Intermolecular (força de van der Waals)	Intramolecular (ligação covalente)
Variação de entalpia	> 10 kJ mol ⁻¹ (ordem de condensação/vaporização)	> 20 kJ mol ⁻¹ (ordem de calor de reação)
Energia de ativação	Baixa (próximo de zero)	Alta (similar a reações químicas)
Camadas	Multicamadas	Monocamada
Tipo de interação	Não específica	Específica

Dentre as variáveis que afetam nos processos de adsorção, é importante destacar a velocidade de agitação (contato), a temperatura, o tamanho de partícula, a área superficial, o pH do meio, a solubilidade do soluto neste meio e a natureza dos envolvidos no processo, ou seja, o adsorvente e o adsorbato, bem como as suas estruturas moleculares e as suas composições químicas (SILVA, 2010; REIS, 2013).

Na medida em que as moléculas ou íons fluem do adsorvato (fluido em contato com o adsorvente) para a estrutura do sólido, os sítios ativos são preenchidos. O momento em que não há mais sítios vazios é denominado equilíbrio de adsorção. Neste momento, é importante notar que a concentração do soluto no fluido permanecerá constante a partir daí, e recebe, portanto, o nome de concentração do adsorbato no equilíbrio (C_e) em determinada temperatura. Desta forma, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), ou seja, a massa de adsorbato retido por unidade de massa de adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

Isotermas de adsorção são gráficos que relacionam a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) com a concentração do adsorbato no equilíbrio (C_e) em determinada temperatura, dado pela Equação 2.1 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{(Equação 2.1)}$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção (mg g⁻¹)

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹)

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹)

V: volume de solução (fluido) (L)

m: massa do adsorvente (g)

De acordo com a Equação 2.1, o gráfico q_e versus C_e (Figura 2.8) pode ser obtido e informações importantes sobre o processo de adsorção podem ser observados (NASCIMENTO et al., 2014).

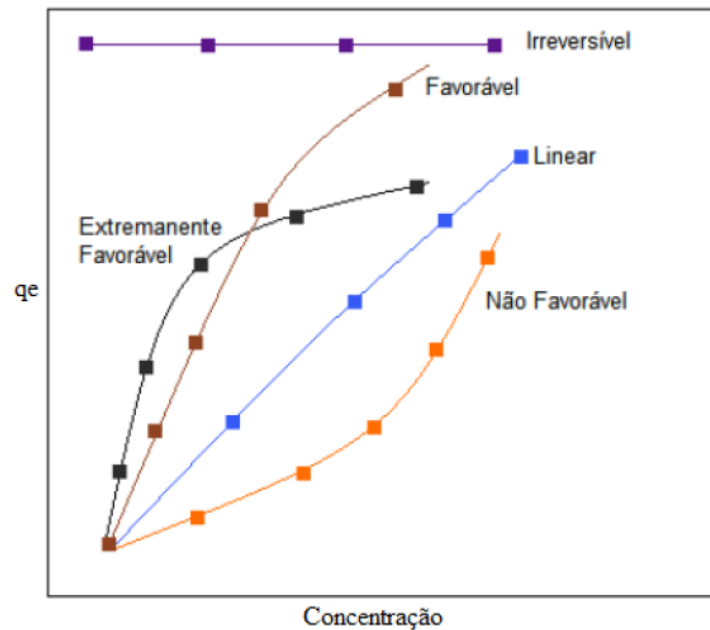


Figura 2.8: Formas possíveis de isoterma de adsorção

Fonte: McCABE et al., 1993

A interpretação da Figura 2.8 para os processos de adsorção diz que se a curva for linear, a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio. Quando a massa retida de adsorbato é muito alta para uma concentração de equilíbrio baixa, significa que esta é uma curva favorável ou extremamente favorável. Quando a massa de adsorbato retida é baixa mesmo para uma elevada concentração de equilíbrio, diz-se que é uma curva desfavorável. Já, se a massa retida de adsorbato independe da concentração de equilíbrio, a curva é chamada irreversível (SILVA, 2010).

Algumas propriedades dos sólidos são importantes para ser possível uma adsorção efetiva, dentre elas destacam-se a área superficial, a porosidade, o volume específico de poros e a distribuição do tamanho de poros. Estas características estão relacionadas com a capacidade e a taxa de adsorção do sólido (NASCIMENTO et al., 2014).

A partir da análise da isoterma de adsorção é possível determinar o tamanho do poro do sólido de acordo com o diâmetro do poro, os quais são classificados segundo a IUPAC

(União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry) em microporo, mesoporo e macroporo (Tabela 2.5) (SING et al., 1985).

Tabela 2.5: Classificação do poro segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$x < 2$
Mesoporo	$2 < x < 50$
Macroporo	$x > 50$

O formato da isoterma fornece informação sobre a porosidade do sólido. Na Figura 2.9 foram expostos os seis tipos de isoterma existente (SING et al., 1985).

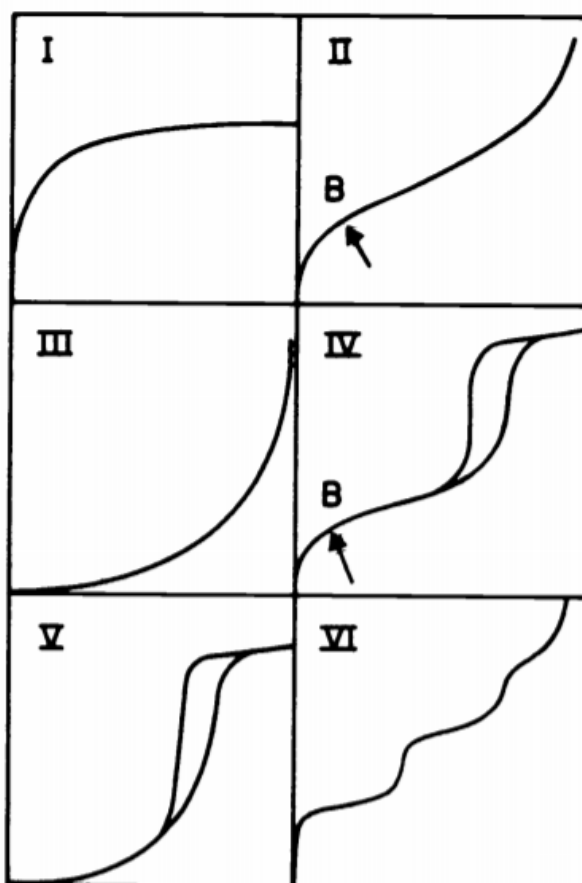


Figura 2.9: Os seis tipos de isoterma (quantidade adsorvida *versus* P/P₀).

Fonte: Adaptado de SING et al., 1985

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporoso, já o tipo II corresponde a adsorventes não porosos ou macroporosos. As isotermas tipo III e VI são referentes a materiais não poroso. Os materiais mesoporos apresentam isoterma do tipo IV e V, sendo a

última muito incomum. As isotermas tipo IV e V apresentam diferenças nas curvas de adsorção e dessorção devido a condensação e a evaporação capilar o que chamamos de histerese (CONDON, 2006).

Nas isotermas IV e V é possível obter informações sobre o formato dos poros, os quais podem ser classificados de acordo com o formato da histerese. Histerese tipo H1 é característica de poros em formato de esferas uniformes compactas em arranjo regular, já matérias que não apresentam forma definida apresentam histerese tipo H2. Poros em formas de fendas possuem histerese do tipo H3. Poros do tipo H4 são em formato de fendas estreitas (Figura 2.10) (SING, 1985).

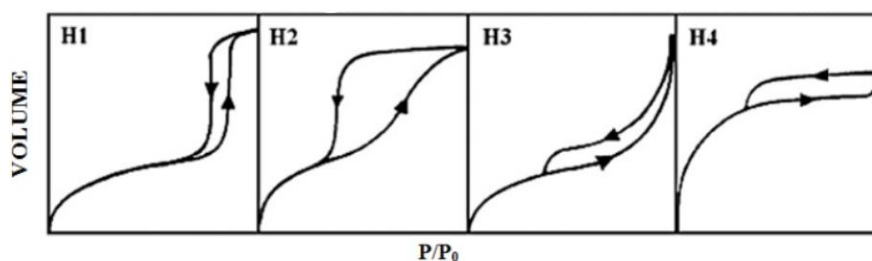


Figura 2.10: Histereses em isotermas

Fonte: Adaptado de SING et al., 1985

Alguns modelos teóricos e empíricos descrevem o comportamento de adsorção e dessorção de acordo com determinados parâmetros. O mais utilizado dentre os modelos foi desenvolvido por Langmuir, que descreve interações de natureza química entre adsorbato e adsorvente (SILVA, 2010). O modelo de Freundlich equaciona a relação entre quantidade de material adsorvido em solução e a sua aplicação abrange sistemas não ideais de superfície heterogênea e adsorção em multicamadas, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os variados tipos de sítios do material (NASCIMENTO, 2014).

2.3.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é muito utilizado nos estudos de adsorção e considera que a superfície contém número finito de sítios homogêneos, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e só é possível formar monocamada. Este modelo caracteriza-se como uma quimiossorção. A Equação 2.2 representa o modelo Langmuir linearizada (LANGMUIR, 1916; ITODO et al., 2010).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

q_m : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_L : constante relacionada à energia de ligação do adsorvato no adsorvente; constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1})

É possível estudar também pelo modelo de Langmuir a termodinâmica da adsorção a partir da determinação da energia livre de Gibbs utilizando-se a Equação 2.3.

$$\Delta G = - RT \ln K_L \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde:

G: energia de Gibbs

R: constante dos gases ideais

T: temperatura (K)

K_L : constante relacionada à energia de ligação do adsorvato no adsorvente; constante de interação adsorvato/adsorvente (L mol^{-1})

Se a energia de Gibbs for menor que zero a adsorção é espontânea e se for maior que zero é não espontânea.

2.3.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é caracterizado por ser um modelo empírico cuja Equação 2.4 descrita representa a sua forma linearizada (FREUNDLICH, 1906; FEBRIANTO et al., 2009).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 2.4})$$

Onde:

C_e : concentração após adsorção (mg L^{-1})

q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1})

n : constante de Freundlich (adimensional)

Esta isoterma pode ser aplicada em sistemas não ideais, nos quais os sítios de adsorção apresentam energias diferentes, sendo chamados de sítios heterogêneos, e com formação de multicamadas. Devido a essas propriedades o modelo de Freundlich é caracterizado como fisiossorção (FREUNDLICH, 1906; FEBRIANTO et al., 2009).

2.4 PALYFORSKITA COMO ADSORVENTE DE AGROTÓXICO

Estudos recentes foram desenvolvidos usando palygorskita organofilizada a fim de adsorver outros princípios ativos de agrotóxicos, como o p-nitrofenol e o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), os quais também são orgânicos e aniônicos em meio aquoso (SARKAR et al., 2010, CHANG, et al., 2009 e XI et al., 2010).

Sarkar et al., 2010 fizeram um estudo da caracterização da carga superficial da palygorskita organofilizada e testaram sua cinética de adsorção de p-nitrofenol em função do pH, concentração de adsorvente e temperatura. Foi utilizado o sal quaternário brometo de dioctadecil dimetil amônio na etapa de organofilização e os ensaios de adsorção-dessorção foram realizados em um reator de fluxo contínuo. A adsorção foi melhor ajustada ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Chang et al, 2009 avaliou a adsorção de p-nitrofenol em palygorskita modificada com surfactante catiônicos brometo de tetrametil amônio (TMAB), brometo de hexadeciltrimetil amônio (HDTMAB), brometo de dihexadecil dimetil amônio (DDMAB) e o surfactante aniônico de dodecil sulfato de sódio (SDS). A capacidade máxima de adsorção ($137,74 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtida com a proporção de massa de 1:4 e 3:10 de HDTMAB e SDS a temperatura de 313 K.

Xi et al., 2010, desenvolveram um estudo de caracterização mineralógica de palygorskita organofilizada e avaliaram a sua capacidade de adsorção de 2,4-D. Utilizaram os surfactantes brometo de octadecil trimetil amônio e dioctadecil dimetil amônio com diferentes concentrações para organofilizar a palygorskita e os resultados indicaram uma adsorção de 12, 42, 9 e 25 mg g^{-1} respectivamente.

3 OBJETIVO

Este trabalho consistiu na organofilização de uma amostra de palygorskita, da região de Guadalupe (PI/Brasil), e na adsorção de glifosato comercial contido em efluente sintético.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desse modo, esta pesquisa foi desenvolvida segundo três fases, descritas a seguir:

(1^a) Organofilização da palygorskita, previamente beneficiada, com o sal de amônio quaternário (CTAB);

(2^a) Aplicação da palygorskita organofilizada na remoção de uma solução aquosa de glifosato padrão (99,7% v/v de pureza, pestanal ®) por meio de ensaios de adsorção em sistema de batelada;

(3^a) Avaliação da capacidade adsortiva da palygorskita

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No Brasil, a região de Guadalupe no estado de Piauí (Figura 4.1A) concentra a maior quantidade de palygorskita em uma área de aproximadamente 700 km² (LUZ; ALMEIDA, 2005). Esse município tem algumas minas desativadas e de uma delas, Mina Velha (Figura 4.2A), foi coletada a amostra utilizada neste estudo.

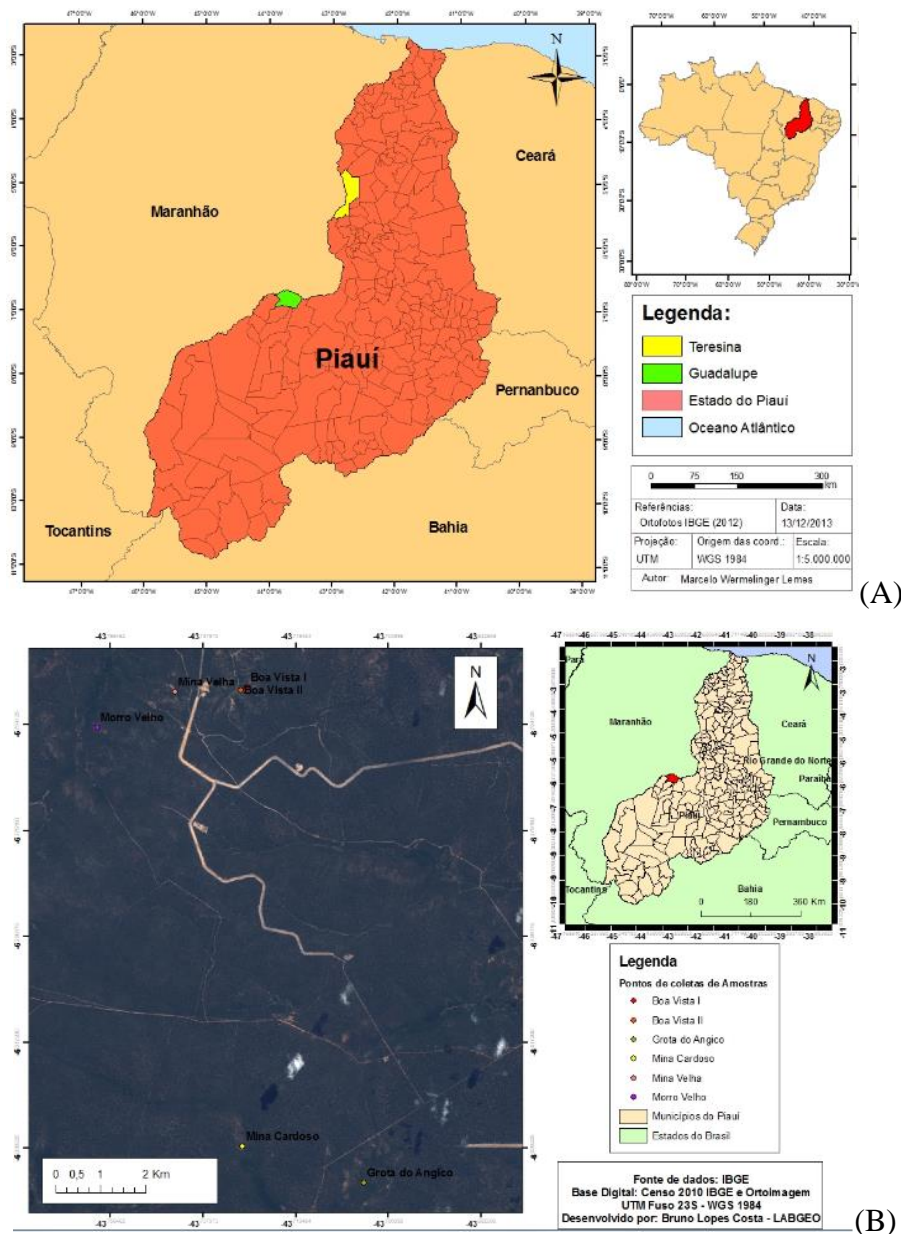


Figura 4.1: Mapas ilustrativos, em (A) a região de Guadalupe, PI/Brasil, e, em (B), a região da Mina Velha

Uma amostra de palygorskita representativa da mina desativada Mina Velha, com, aproximadamente, 2.300 g, foi coletada (Figuras 4.2A e B) e enviada ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) para o desenvolvimento deste trabalho.



(A)



(B)

Figura 4.2: Palygorskita da Mina Velha, em (A) área de coleta, e, em (B), coleta da amostra.

De início a amostra foi preparada, seguindo-se o procedimento padrão desenvolvido no CETEM/MCTI (Oliveira e Aquino, 2007), e beneficiada. Para tanto, a amostra foi britada, cominuída, classificada abaixo de 37 μm e separada em fração magnética e não magnética. A fração não magnética foi classificada abaixo de 20 μm e esta amostra (Play_20) foi utilizada neste estudo.

4.1 ORGANOFILIZAÇÃO

A amostra Paly_20 teve a sua superfície modificada por meio da organofilização com o uso do reagente brometo de cetiltrimetil amônio - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ - (CTAB - pureza $\geq 99\%$,

Vetec, Sigma Aldrich) que é um surfactante orgânico caracterizado como sal quaternário de amônio de cadeia longa (Figura 4.3).

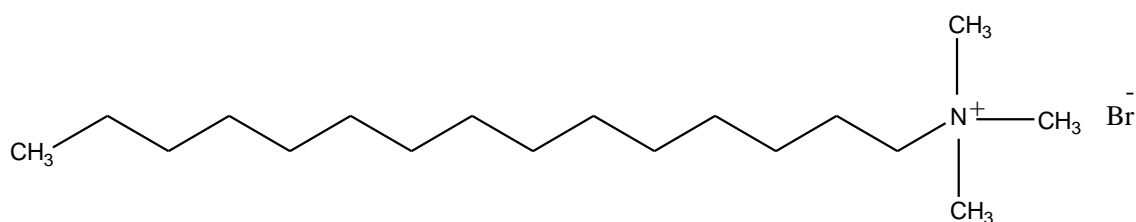


Figura 4.3: Estrutura química do brometo de cetiltrimetil amônio

De início, foi realizada a dispersão de 15 g de Paly_20 em 1 L de água deionizada no ultrassom por 1 h. Em seguida, adicionou-se CTAB e hidróxido de amônio (NH₄OH) com o objetivo de aumentar o pH de 7 para 8. A mistura foi encaminhada para o ultrassom por 8 h. Após teste tempo, o sólido foi coletado e realizou-se a lavagem da amostra com água deionizada em centrífuga e secagem em estufa a, aproximadamente, 50 °C (MIDDEA, 2014). As quantidades de palygorskita e CTAB (% p/p) (Paly:CTAB) utilizadas foram 1:0,01 (Paly_201), 1:0,1 (Paly_202), 1:1 (Paly_203) e 1:1,5 (Paly_204). A Figura 4.4 ilustra o diagrama de blocos das etapas utilizadas no processo de organofilização da Paly_20.

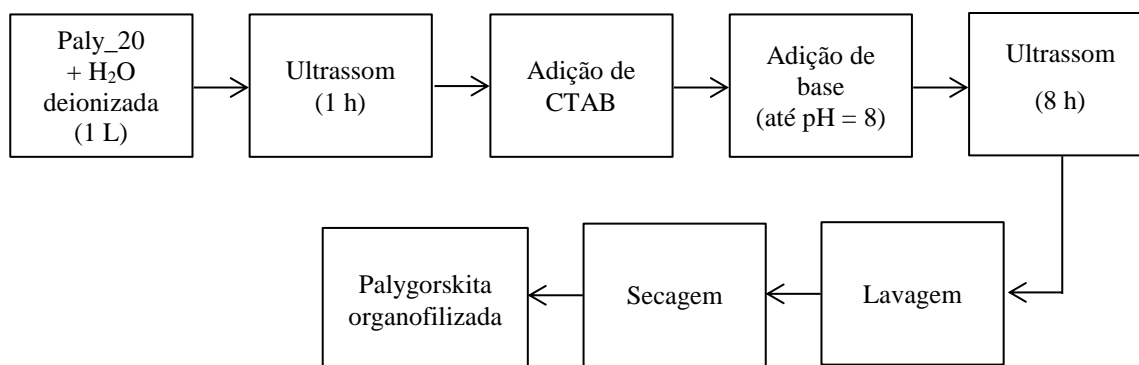


Figura 4.4: Diagrama de blocos referente à organofilização da Paly_20.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA PLYGORSKITA BENEFICIADA E ORGANOFILIZADA

As amostras de palygorskita organofilizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medidas de carga superficial por potencial Zeta e de área superficial pelo método BET.

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é um método usado para identificar as fases cristalinas presentes no mineral. Esse método é aplicado para a caracterização de minerais utilizando raios x com o objetivo de induzir a difração, segundo lei de Bragg, e desse modo obter informações sobre a célula unitária o que caracteriza o mineral presente na amostra (KLEIN; DUTROW, 2012).

Os difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó, foram gerados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação, radiação Co K α (40 kV/40 mA, velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a 80° 2 θ , com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006), em software Bruker DIFFRAC Plus.

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho é uma técnica qualitativa usada para identificar grupos funcionais presentes em uma amostra e baseia-se na energia necessária para ocorrer transições vibracionais, as quais ocorrem na região do infravermelho do espectro eletromagnético (SILVERTEIN et al., 1979)

Os espectros no infravermelho das amostras foram obtidos usando o equipamento Nicolet 6700-FTIR equipado com Transformada de Fourier Reflectância Difusa. Espectro na faixa de 4.000 a 500 cm⁻¹, foram obtidos pela co-adição de 64 scans com resolução de 4.000 cm⁻¹. As amostras foram misturadas e homogeneizadas, em grau de ágata com almofariz, com brometo de potássio (KBr).

4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é um método espectroscópico que fornece informações sobre a estrutura de moléculas por meio das propriedades magnéticas dos átomos do isótopo estudado (PAVIA et al., 2010).

Os espectros de RMN para as amostras Paly_20, Paly201 a Paly_204 foram obtidos em espectrômetro *Bruker Avance III*, modelo 400W B, de 9,4 Tesla “widebore”, operando a 5kHz para RMN ^{29}Si , a 12 kHz para RMN ^{27}Al e a 10 kHz para RMN ^{13}C .

4.2.4 Análise de BET

A análise de BET é usada determinar propriedade texturais de materiais porosos, como por exemplo área superficial, tamanho de poro e sua distribuição. Isto é possível por meio da determinação da quantidade de moléculas de gás adsorvida na superfície do material (SING et al., 1985).

A determinação das propriedades texturais das amostras de palygorskita in natura e organofilizada foi realizada através da fisissorção de nitrogênio (N_2) a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K). As análises foram efetuadas em equipamento ASAP, modelo 2000 (Micrometrics®). O pré-tratamento das amostras consistiu de secagem a 200°C sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg durante 24 h para eliminação de água fisissorvida. Em seguida, realizou-se a análise propriamente dita, etapa em que foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção através da variação da pressão parcial de N_2 . De posse das isotermas, as áreas específicas foram calculadas pelo método B-E-T. (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção de N_2 pelo mesmo método B-E-T.

4.2.5 Medidas de carga superficial (potencial Zeta)

Argilomineral tendem a apresentar carga superficial quando presentes em suspensões aquosas. A partir da análise de uma amostra em suspensão por meio do potencial Zeta em diferentes valores de pH é possível obter conhecimento sobre a carga superficial da partícula (SCHONS, 2013).

Medidas de carga superficial por meio do potencial Zeta 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-se 10 mL de uma solução 10^{-3} 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 mol L⁻¹.

4.3 ADSORÇÃO

4.3.1 Preparo das soluções de glifosato padrão

As soluções de glifosato foram preparadas a partir da solubilização de glifosato padrão (Glyphosate PESTANAL ®, *analytical standard*, 99,7% v/v de pureza), fornecido pela Sigma-Aldrich, em água deionizada. Desse modo, obtendo-se uma solução mãe de concentração conhecida e a partir da sua diluição foram preparadas outras soluções com diferentes concentrações.

A concentração de glifosato nessas soluções foi determinada por meio da quantificação de fósforo por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Nesta técnica utiliza-se uma solução padrão de fósforo de concentração conhecida na ordem de mg L⁻¹ para construir uma curva de calibração e a partir da equação da reta obtém-se a concentração de fósforo em mg L⁻¹ da solução desconhecida.

Como a molécula de glifosato contém um átomo de fósforo (P) 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 4.1:

$$F = \frac{\text{Massa Molar glifosato}}{\text{Massa Molar fósforo}} = \frac{169,1 \text{ g/mol}}{30,97 \text{ g/mol}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$F = 5,46$$

$$\text{Concentração de glifosato (ppm)} = \text{Concentração de fósforo (ppm)} \times F \quad (\text{Equação 4.2})$$

O equipamento de ICP OES utilizado foi o modelo Ultima 2 da Horiba Jobin Yvon e linha de emissão do fósforo (P) a 213,618 nm. Na Tabela 4.1 encontram-se os parâmetros do plasma do Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e do método utilizado.

Tabela 4.1: Parâmetros do plasma do Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e do método utilizado.

Parâmetros do plasma	
Potência	1100 W
Velocidade normal da bomba	20 rpm
Fluxo do gás do plasma	12 L min ⁻¹
Fluxo do gás de revestimento	0,2 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0.01 L min ⁻¹
Pressão da nebulização	2,5 bar
Usar humidificador de argônio	sim
Parâmetros do método	
Modo de análise	Normal
Tempo lavagem	Fixo (40,0 s)
Velocidade da bomba em lavagem	Velocidade rápida
Tempo de transferência	35,0 s
Tempo de estabilização	15,0 s
Velocidade da bomba em transferência	Velocidade rápida
Linha de emissão	213,618 nm
Curva analítica em HNO₃ 3% v/v	0 / 1,0 / 2,5 / 5,0 / 7,5 / 10,0 mg L ⁻¹

A porcentagem de adsorção foi calculada por meio da Equação 4.3.

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde:

C_i: concentração inicial de glifosato

C_f: concentração de glifosato no equilíbrio

4.3.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾ com triplicata no ponto central, no qual as variáveis independentes foram a massa, o tempo, o pH e a concentração inicial de glifosato (Tabela 4.2). Os dados experimentais dos testes de adsorção foram tratados por meio de análise de regressão baseada

na metodologia existente para análise do planejamento de experimentos (BOX et al., 1978). A adsorção de glifosato (AG) foi ajustada por uma equação polinomial (Equação 4.4). As variáveis independentes (X_i) são: massa de palygorskita (MP), concentração inicial de glifosato (C_0), pH e tempo de agitação (t). Os coeficientes estimados são representados pela variável indexada a , onde a_i é o coeficiente linear da variável i (massa de palygorskita, concentração inicial de glifosato, pH e tempo de agitação) e a_{ij} é o coeficiente de interação entre as variáveis i e j .

Tabela 4.2: Variáveis independentes com seus níveis e o ponto central do planejamento experimental 2^{4-1}

Variáveis Independentes	Nível Inferior (-)	Ponto Central (0)	Nível Superior (+)
Massa (g)	0,1	0,55	1
pH	3,8	7,4	11
Tempo de agitação (h)	1	1,5	2
Concentração Experimental Inicial de glifosato (ppm)	100	300	500

$$AG = a_0 + \sum_i^4 a_i x_i + \sum_{i<j}^4 a_{ij} x_i x_j \quad (\text{Equação 4.4})$$

A Tabela 4.3 abrange as combinações que foram analisadas em cada experimento. Os valores -1 e 1 significam que naquela variável será aplicado o nível inferior (-) e o superior (+), respectivamente, isto é, a condição mínima e máxima do procedimento proposto neste planejamento.

O ponto central (o) foi realizado em triplicata, onde todas as variáveis tiveram os valores intermediários dos limites estabelecidos. Este método visa investigar a melhor concordância entre os valores obtidos, além da redução do tempo de execução do experimento.

Tabela 4.3: Condições experimentais dos ensaios de adsorção, de acordo com o planejamento experimental $2^{(4-1)}$, com os pontos centrais.

Experimento	Massa de palygorskita	pH	Tempo de agitação	Concentração inicial de glifosat
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
*9 (C)	0	0	0	0

*ponto central

Os ensaios foram realizados em tubo falcon de 50 mL, no qual adicionou-se 20 mL de uma solução padrão de glifosato e para o ajuste do pH utilizou-se HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Posteriormente, os tubos foram agitados à, aproximadamente, 152 r.p.m em mesa agitadora orbital a, aproximadamente, 30 °C, por tempo pré-determinado (Figura 4.5) (Tabela 4.4).

Após a agitação, centrifugou-se por 4 minutos a 5.000 r.p.m e, em seguida, separou-se a palygorskita do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel de filtro. O sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de fósforo por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) modelo Ultima 2 da Horiba Jobin Yvon em linha de emissão 213,618 nm.

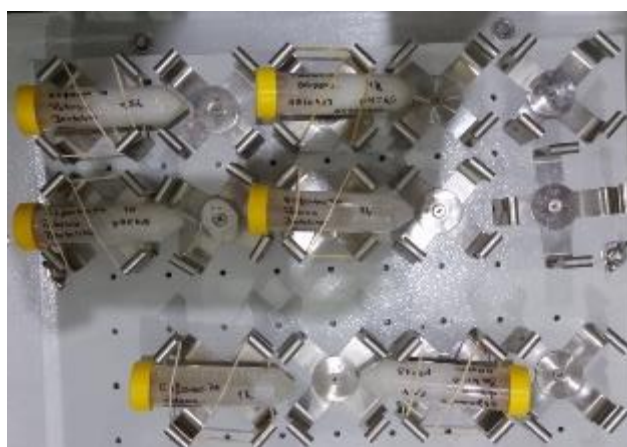


Figura 4.5: Ensaios de adsorção em mesa agitadora

Tabela 4.4: Planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾

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

*ponto central

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

4.3.3 Caracterização da palygorskita organofilizada após os ensaios de adsorção

A palygorskita organofilizada após os ensaios de adsorção foi caracterizada pela técnica de FTIR conforme descrito no item 4.2.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA Palygorskita BENEFICIADA E APÓS A ORGANOFILIZAÇÃO

A amostra de palygorskita beneficiada, isto é, não magnética, com granulometria abaixo de 20 μm (Paly_20) e organofilizada com CTAB, conforme descrito no item 4.1, foi caracterizada por meio das técnicas de DRX, FTIR, RMN, medidas de análise estrutural (BET) e de carga superficial (potencial Zeta).

A análise dos resultados dos difratogramas de raios X (Figura 5.1) indicou que não houve modificação no espaço interlamelar da palygorskita quando a amostra *in natura* (Paly_20) foi comparada com as amostras organofilizadas com diferentes quantidades de CTAB, isto é, (Paly:CTAB) 1:0,01 (Paly_201), 1:0,1 (Paly_202), 1:1 (Paly_203) e 1:1,5 (Paly_204).

Segundo Silvia et al. 2014, o espaço interlamelar da palygorskita não é modificado com a adição de surfactante devido a sua estrutura fibrosa não possibilitar o inchamento da mesma quando inserida em água.

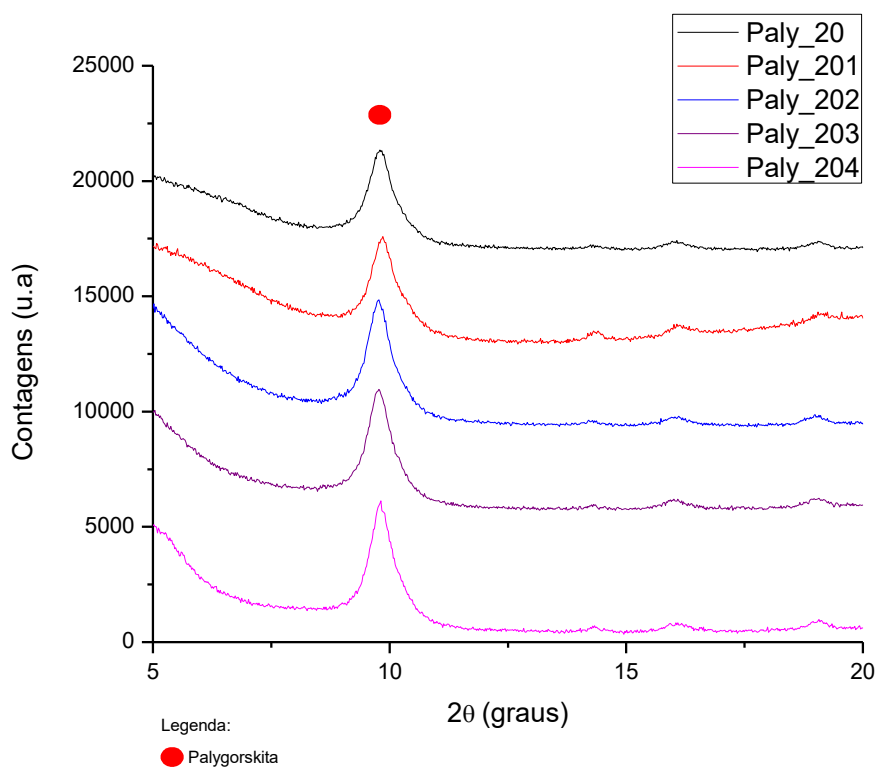


Figura 5.1: Difratogramas de raios X, CoK α , das amostras de palygorskita antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada como técnica complementar a DRX, isto é, foi observado se as bandas características da palygorskita foi mantida após a organofilização e se houve o aparecimento de bandas características do CTAB.

Assim, por meio da análise dos espectros, Figura 5.2, das amostras *in natura* (Paly_20) e organofilizadas (Paly_201, 202, 203 e 204) observa-se as bandas características da palygorskita em 3.616 cm^{-1} atribuída ao estiramento Al-OH (principal banda da palygorskita) (SUÁREZ, ROMERO, 2006), em 3.414 e 3.550 cm^{-1} características das moléculas de água de coordenação e água zeolítica (CHENG et al., 2011; SUÁREZ, ROMERO, 2006) e em 1.655 cm^{-1} atribuída a deformação das moléculas de água (FRINISRASRA, SRASRA, 2009). Enquanto que a banda em 1.030 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional Si-O-Si e em 914 cm^{-1} é atribuída a deformação Al-OH-Al (CHENG et al., 2011). A banda em 797 cm^{-1} é referente a vibração da ligação Si-O (HE et al., 2016), em 429 cm^{-1} é oriunda de ligação Si-O-Mg (LAZAREVIÉ et al., 2010), em 513 cm^{-1} é, provavelmente, característica de Si-O-Al (IV) (SUÁREZ, GÁRCIA-ROMERO, 2006). As bandas em 424 , 469 , 467 e 513 cm^{-1} são devido a vibração Si-O-Si (TAN et al., 2017 e FROST et al., 2001).

De acordo com os resultados de FTIR para as amostras organofilizadas observou-se o aparecimento de bandas em 2.925 , 2.854 e 1.469 cm^{-1} característica das deformações axial assimétrica, simétrica e angular do carbono secundário presente na estrutura do CTAB, respectivamente (SILVERTEIN et al., 1929). Estas bandas confirmam a organofilização da palygorskita com o CTAB.

Diante da análise dos FTIRs observou-se que a palygorskita mantém as suas ligações características mesmo após a organofilização, corroborando com os resultados dos DRXs.

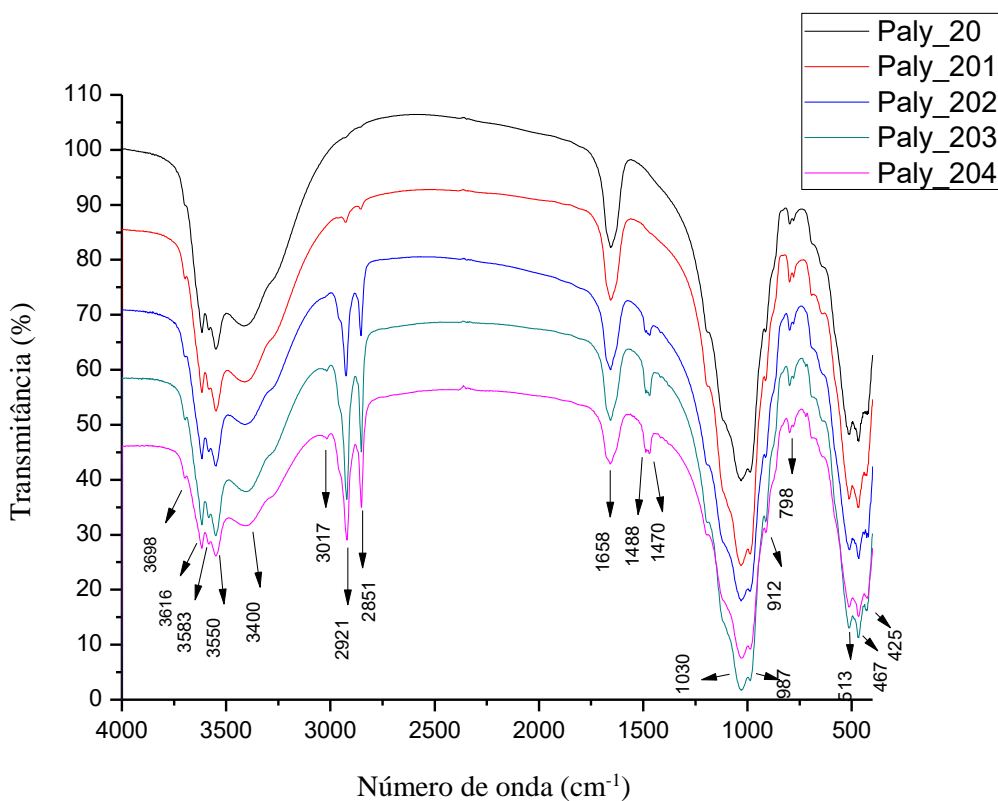


Figura 5.2: Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).

A RMN foi utilizada como técnica complementar com o intuito de investigar a organofilização da palygorskita. Desse modo, os espectros de RMN do silício-29 (^{29}Si) das amostras antes e após a organofilização encontram-se apresentados na Figura 5.3, pode-se notar deslocamentos químicos em 89,3; 91,8; 93,0; 94,7; 95,9; 97,6 e 107,6 ppm, característicos do Si das camadas tetraédricas da palygorskita. Os ruídos observados nesses espectros provavelmente são atribuídos a substituição isomórfica do Si^{4+} por Fe^{3+} . De acordo com a espectrometria de fluorescência de raios X, o teor de ferro, convertido em Fe_2O_3 , nesta amostra é de 7% m/m. A técnica de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) pode ser usada para a caracterização desse ferro estrutural.

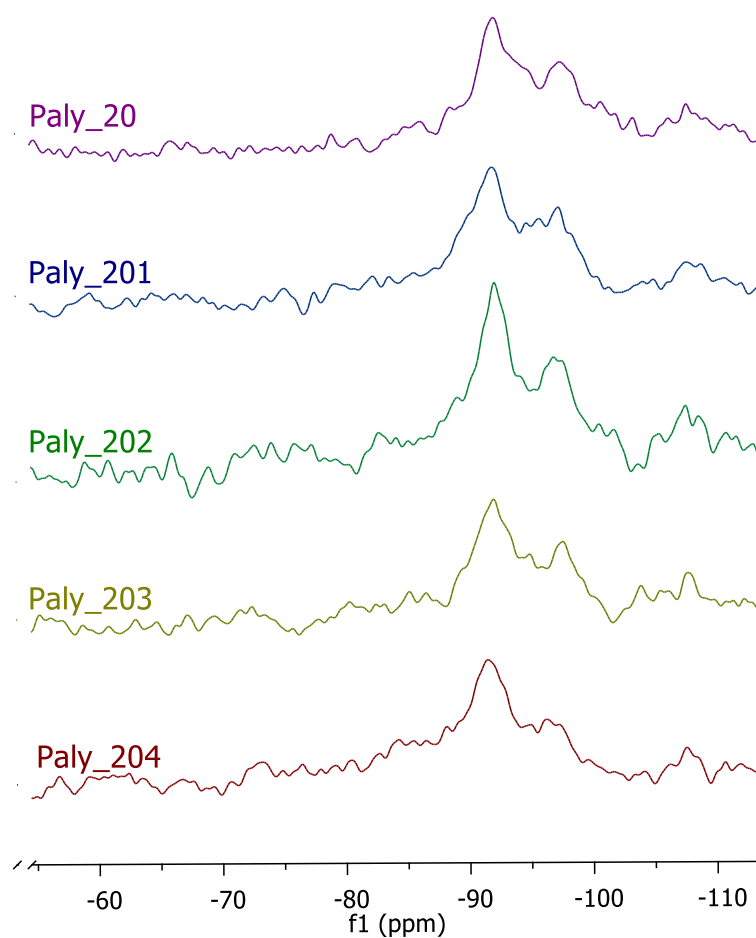


Figura 5.3: Espectros de RMN de ^{29}Si da palygorskita antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).

Nos espectros de RMN do alumínio-27 (^{27}Al) das amostras *in natura* e organofilizadas, Figura 5.4, foram observados picos referentes ao alumínio das camadas octaédricas, com deslocamentos químicos entre 4,52 e 4,64 ppm, e das camadas tetraédricas, após substituição isomórfica dos átomos de silício, com deslocamentos químicos entre 70 e 55 ppm.

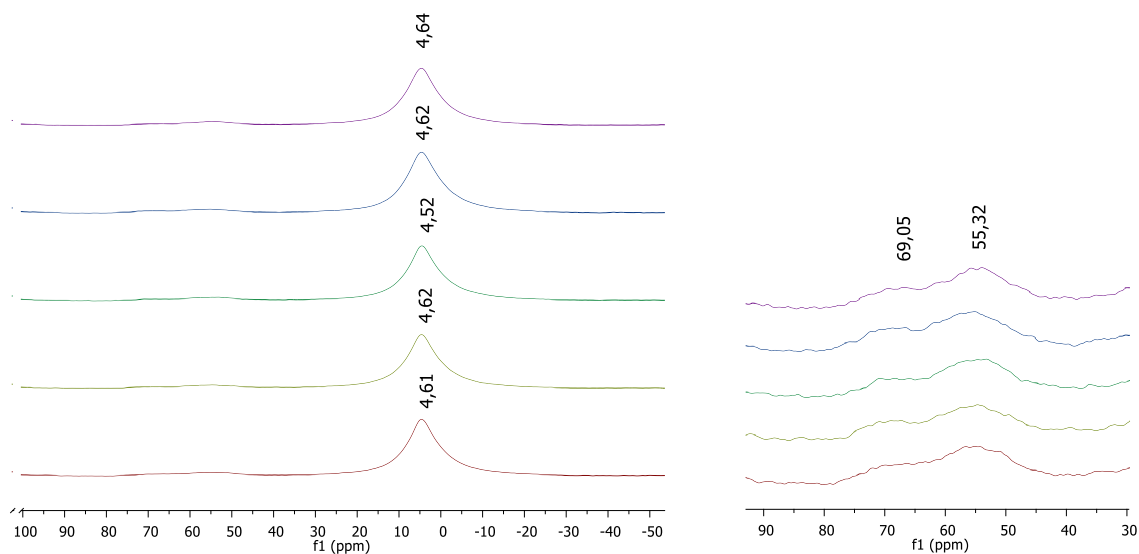


Figura 5.4: Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras beneficiada (Paly_20) e organofilizadas (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204)

Na Figura 5.5 encontram-se os espectros de RMN para carbono-13 (^{13}C) das amostras Paly_204 e CTAB puro em tempo de contato de 200 e 2.000 μs . Notou-se para o espectro do CTAB puro que a intensidade do sinal foi a mesma em ambos os tempos de contato, o que está de acordo com o esperado, visto que este sal encontra com a sua estrutura livre. No entanto, nos espectros da Paly_204 observa-se que o sinal é mais intenso no tempo de contanto de 200 μs . Este resultado sugere que houve uma mudança na dinâmica molecular do sal e o CTAB, provavelmente, encontra-se no espaço interlamelar da palygorskita.

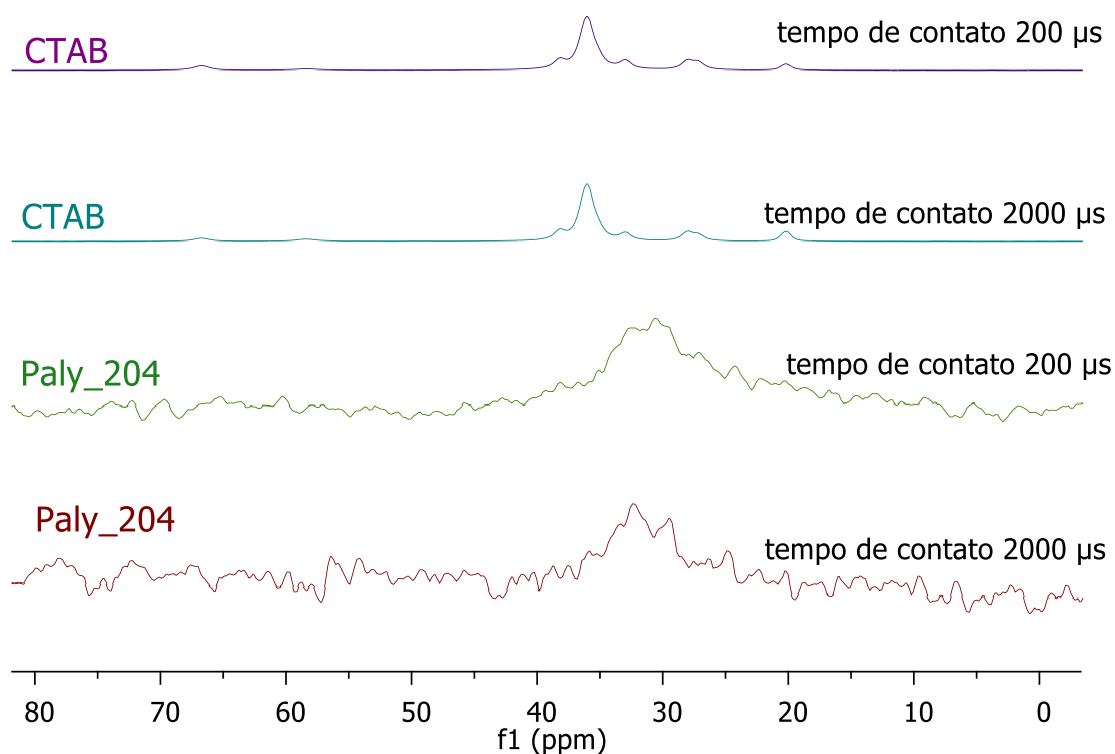


Figura 5.5: Espectros de RMN de ^{13}C da amostra CTAB puro e Paly_204 e em tempo de contato de 200 e 2.000 μs .

O método BET é comumente utilizado para a caracterização de materiais porosos, permitindo a determinação de sua área superficial, tamanho e distribuições de tamanho de poros. Assim, a análise dos resultados de BET da amostra Paly_20 forneceu tamanho de poro de 151,85 Å, o que indica que há predominância de mesoporos na palygorskita de acordo com a Tabela 2.5. Comparando os tipos de isotermas fornecidas pela literatura (Figura 2.9) com a isoterma obtida para a Paly_20 (Figura 5.6) verifica-se que esta corresponde a mesoporo, corroborando com o valor de tamanho de poro obtido.

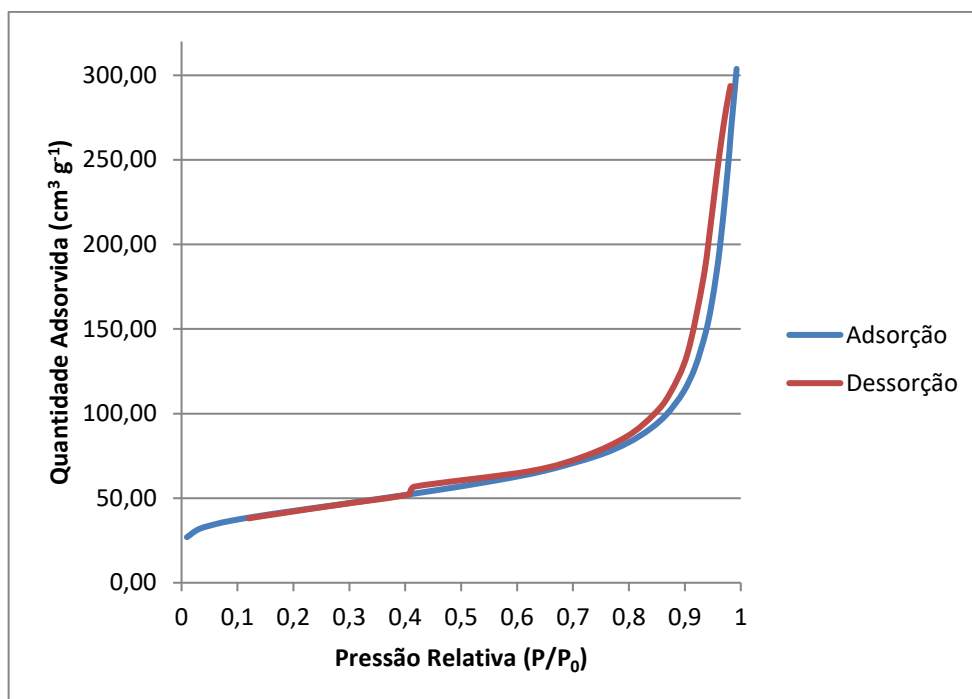


Figura 5.6: Isotermas de Adsorção e Dessorção do N₂ pelo método B.E.T. para a Paly_20.

A Isotherma da Figura 5.6 apresenta histerese e a sua análise sugere poro em formato de fenda (H3) conforme discutido na Figura 2.10. A área superficial obtida para a Paly_20 foi 149,75 m² g⁻¹, que está de acordo com a literatura (LUZ e ALMEIDA, 2005), e constatou-se o volume de poro de 0,39 cm³ g⁻¹.

Os dados obtidos por meio da técnica de BET para a palygorskita antes e após a organofilização estão apresentados na Tabela 5.1. Observou-se que a área superficial diminuiu, de 149,75 para 36,33 m² g⁻¹, conforme aumentou a quantidade de CTAB nas amostras. Isto ocorre, provavelmente, devido ao CTAB impedir a entrada de moléculas de nitrogênio nos poros da palygorskita (YILMAZ; YAPAR, 2004). Constatou-se que o tamanho do poro aumentou com o aumento da concentração de CTAB, de 151,85 para 254,13 (Å), e o inverso foi observado para o volume do poro, diminuindo de 0,39 para 0,26 (cm³ g⁻¹).

Tabela 5.1: Dados referentes à análise de BET da palygorskita antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).

AMOSTRAS	Paly_20	Paly_201	Paly_202	Pay_203	Paly_204
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	149,75	105,18	68,54	42,44	36,33
Tamanho do poro (Å)	151,85	162,43	188,21	215,93	254,13
Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,39	0,35	0,35	0,27	0,26

Argilomineral tendem a apresentar carga superficial quando presentes em suspensões aquosas. A partir da análise de uma amostra em suspensão por meio do potencial Zeta em diferentes valores de pH é possível obter conhecimento sobre a carga superficial da partícula (SCHONS, 2013).

Medidas de carga superficial por meio do potencial Zeta foram realizadas para determinar a carga superficial das amostras de palygorskita *in natura* e organofilizadas de acordo com a variação de pH (1,5 a 12).

De acordo com a literatura, LUZ e ALMEIDA, 2005, a carga superficial da palygorskita é negativa na faixa de pH de 1 a 14. Pela análise das curvas (Figura 5.7) notou-se que a amostra Paly_20 apresenta carga superficial negativa independente do pH, o que está de acordo com o descrito para palygorskita. O mesmo resultado pode-se observar para a amostra com menor quantidade de CTAB, Paly_201 (Palygorskita: CTAB 1:0,01).

Na amostra Paly_202 houve a modificação da carga superficial entre pH 1,5 e 6, isto é, a carga da amostra organofilizada (1:0,1) tornou-se positiva. As amostras organofilizadas com maior quantidade de CTAB, Paly_203 e Paly_204, 1:1 e 1:1,5, apresentaram modificação na carga superficial em toda faixa de pH estudada (1,5 – 12) passando de negativa para positiva.

Desse modo, a análise das curvas, Figura 5.7, indica a possibilidade de aplicação das amostras Paly_203 e Paly_204 nos ensaios de adsorção.

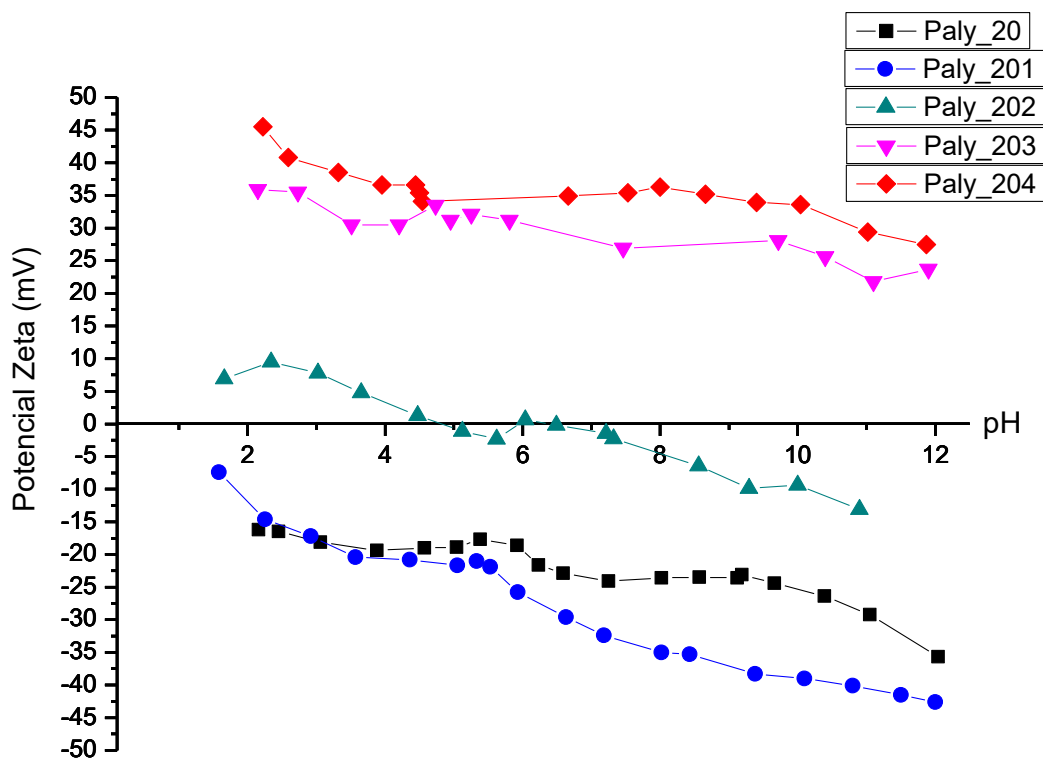


Figura 5.7: Curvas do potencial Zeta das amostras antes (Paly_20) e após a organofilização (Paly_201, Paly_202, Paly_203 e Paly_204).

De acordo com os resultados obtidos por meio das técnicas de DRX, FTIR, RMN, medida de análise textural (BET) e de carga superficial (potencial Zeta), utilizadas na caracterização das amostras de palygorskita *in natura* e organofilizada, pode-se confirmar que a palygorskita foi organofilizada com o CTAB. Neste caso, como a Paly_203 contém a menor quantidade de CTAB (1:1,0) quando comparada a Paly_204 (1:1,5) utilizou-se essa amostra nos ensaios de adsorção.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM A PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA

A palygorskita organofilizada com CTAB na proporção 1:1,0 (palygorskita:CTAB), isto é, Paly_203, foi utilizada nos ensaios de adsorção de solução de glifosato. A Tabela 5.2 apresenta as condições experimentais e o percentual de adsorção segundo o planejamento de experimental $2^{(4-1)}$ calculado de acordo com a Equação 4.3 e apresentados no item 4.3.1 deste Trabalho de Conclusão de Curso.

A equação empírica (Equação 4.4), apresentada neste Trabalho, relaciona a adsorção do glifosato às variáveis independentes: massa de palygorskita, concentração inicial de glifosato, pH e tempo de agitação. As variáveis independentes foram normalizadas entre +1 e

-1 (Tabela 4.3), os valores dos parâmetros estão associados ao efeito dessas variáveis (BOX et al., 1978).

Tabela 5.2: Condições experimentais e resultados do planejamento experimental 2^{4-1} dos ensaios de adsorção utilizando palygorskita organofilizada (Paly_203) em solução aquosa de glifosato padrão.

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

* ponto central

A Tabela 5.3 ilustra os parâmetros da Equação para a adsorção de glifosato (Equação 4.4) que foram obtidos a partir da regressão linear. Testes de significância (*Student's tests*) foram utilizados para avaliar a significância dos parâmetros. Quando a significância do parâmetro for menor que 5%, o efeito do parâmetro são removidos da Equação 4.4. Ressalta-se que o coeficiente de correlação de regressão linear foi calculado após a remoção de efeitos não significativos.

Tabela 5.3: Parâmetros estimados (efeito) dos valores experimentais da adsorção de glifosato pela Paly_203.

Parâmetros	Valores
a_o	-10,51 ± 1,72
a_{MP}	120,19 ± 2,42
a_{pH}	2,71 ± 0,09
a_{Co}	0,02 ± 0,00
a_{MP.pH}	-2,54 ± 0,12
a_{MP.t}	3,89 ± 0,88
a_{MP.Co}	-0,11 ± 0,00

MP – massa de palygorskita, Co – concentração inicial de glifosato, t – tempo de agitação

A Equação 5.1 mostra como a adsorção do glifosato depende dos resultados experimentais e que a massa de palygorskita, o pH e a concentração inicial de glifosato são as variáveis que afetam a adsorção de glifosato na faixa de condições experimentais analisadas no planejamento experimental (Tabela 5.2). Quando a Equação 5.1 é analisada, é possível concluir que o valor máximo de adsorção de glifosato será obtido quando a massa de palygorskita for 1,0 g, o pH for 11 e a concentração inicial de glifosato for de 300 ppm.

$$AG = (-10,51 \pm 1,72) + (120,19 \pm 2,42).x_{PM} + (2,71 \pm 0,09).x_{pH} + (0,02 \pm 0,00).x_{Co} + (-2,54 \pm 0,12).x_{PM}.x_{pH} + (3,89 \pm 0,88).x_{PM}.x_t + (-0,11 \pm 0,00).x_{PM}.x_{Co}$$

(Equação 5.1)

A boa concordância entre o modelo e os resultados experimentais pode ser observada na Figura 5.8, com confiança ao modelo empírico (Equação 5.1). É importante mencionar que, nas condições experimentais *9C, isto é, ponto central do planejamento experimental, resultados 9, 10 e 11 da Figura 5.8, há uma importante diferença entre os valores de adsorção do glifosato calculados e medidos, o que é um forte indício da existência de curvatura (comportamento não linear) na adsorção do glifosato.

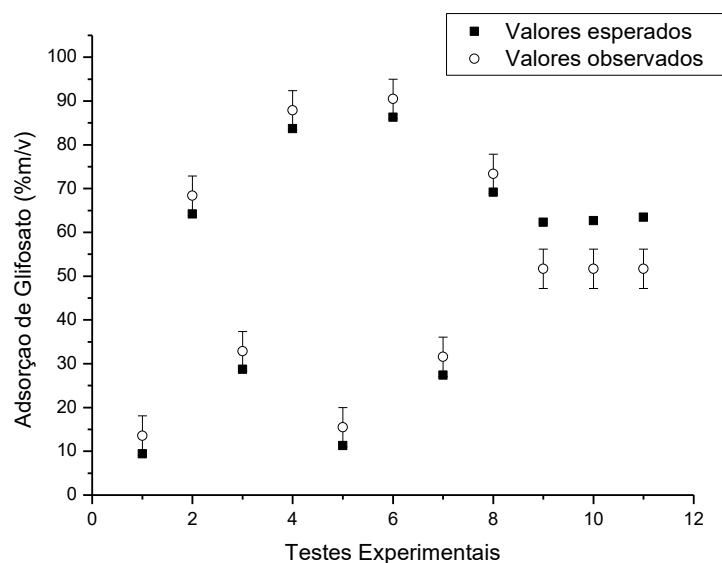


Figura 5.8: Valores de adsorção de glifosato observado (○) e esperado (■) usando modelo empírico (Equação 6.1). As barras de erro são intervalos de confiança calculados usando o *student distribution* com três réplicas no ponto central e nível de confiança de 95%

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 ilustram as superfícies respostas obtidas por meio do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ no programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão. Nota-se que em toda faixa de pH estudada (3,8 – 11) quanto maior a massa de palygorskita maior será a porcentagem de adsorção (Figura 5.9).

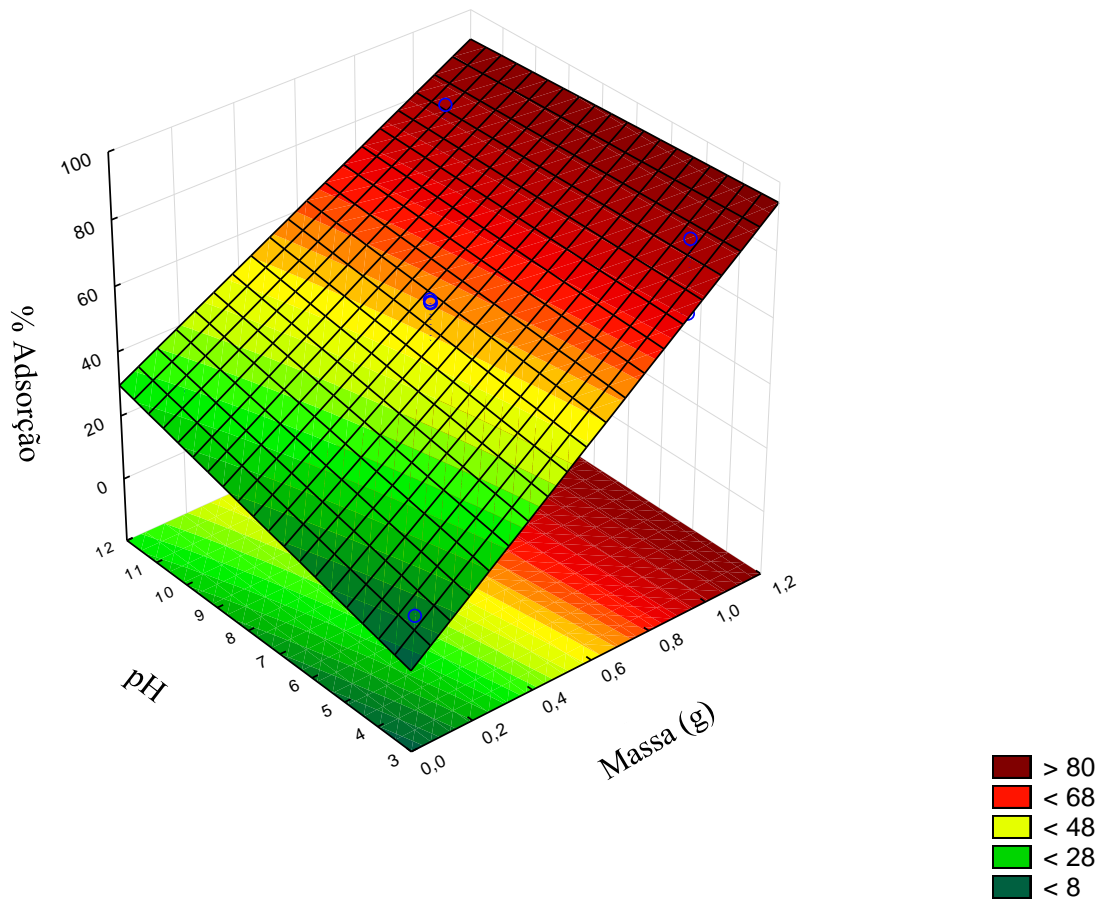


Figura 5.9: Superfície resposta do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ segundo as variáveis independentes massa e pH obtido pelo programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão.

Quando se avalia o tempo de adsorção e o valor do pH, observa-se que essas variáveis, também, são diretamente proporcionais a porcentagem de adsorção (Figura 5.10), quanto maior o tempo e o valor de pH, maior será a adsorção.

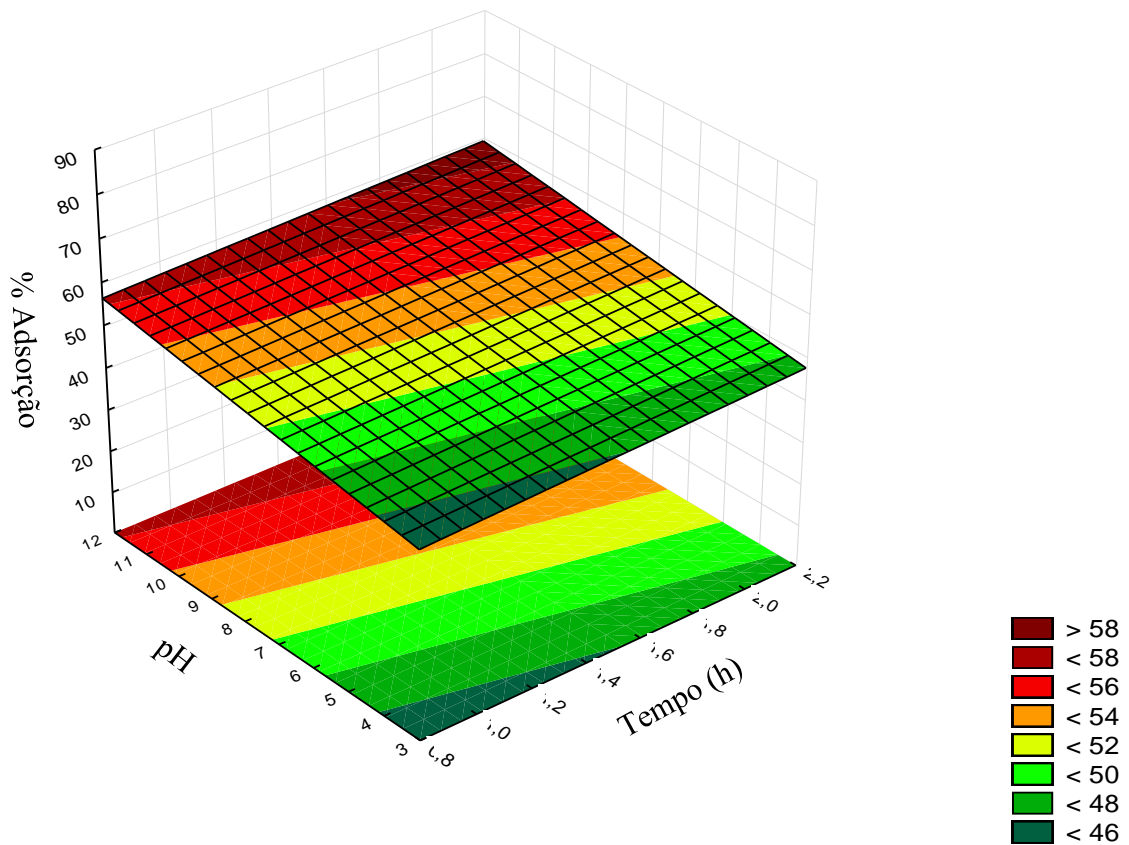


Figura 5.10: Superfície resposta do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ segundo as variáveis independentes tempo e pH obtido pelo programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão.

Por fim quanto menor a concentração de glifosato e maior a massa de palygorskita, maior será a quantidade de glifosato adsorvida (Figura 5.11).

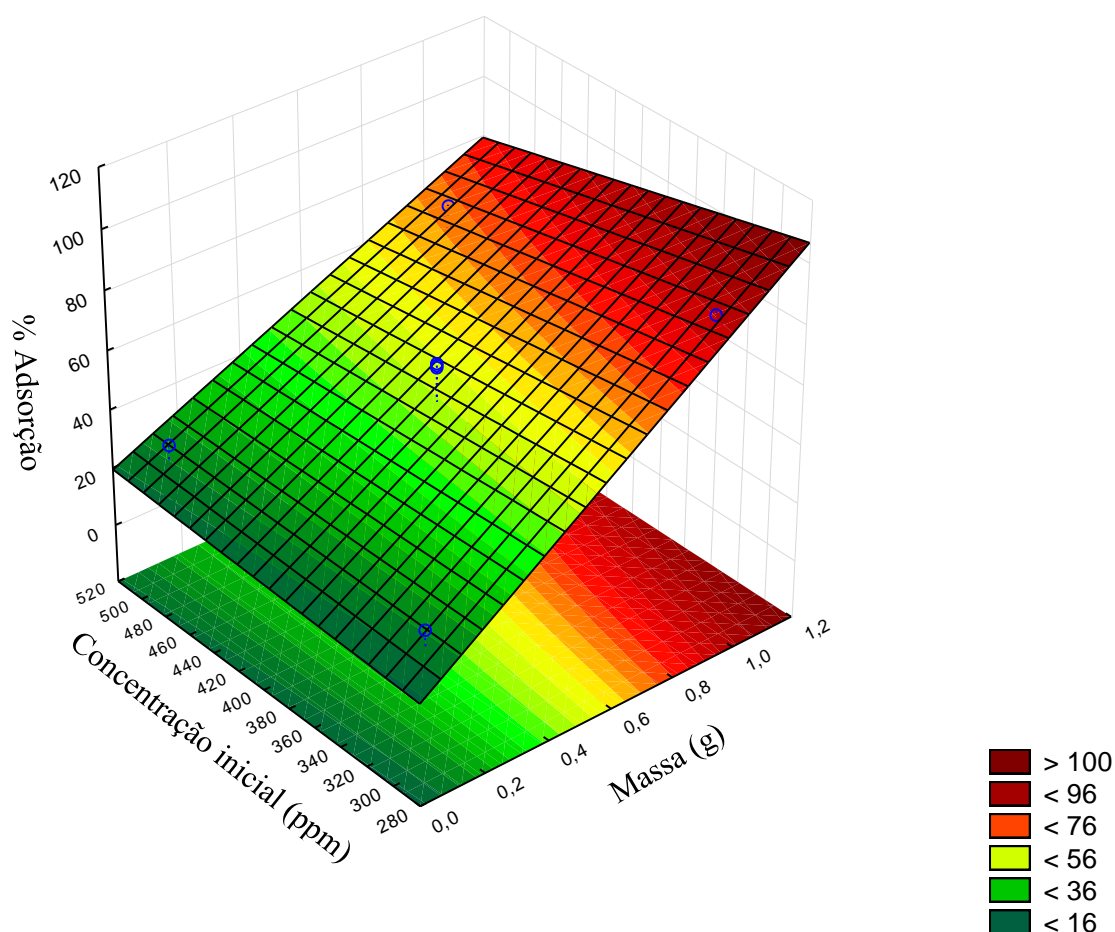


Figura 5.11: Superfície resposta do planejamento experimental $2^{(4-1)}$ segundo as variáveis independentes massa de palygorskita e concentração inicial da solução de glifosato obtido pelo programa Statistica StatSoft por Inc.software (Tulsa, UK) 2007, 8ª versão.

A condição ótima de adsorção foi a do experimento 4, pois apresenta maior massa de palygorskita (Paly_203) e maior valor de pH, isto é, 0,9996 g e 10,90, respectivamente. No entanto, na construção da isoterma de adsorção foi utilizado a condição do experimento 6, massa 0,9997 g e pH 3,91, devido este apresentar praticamente o mesmo desempenho do experimento 4 quando considera o intervalo de erro que é de $\pm 4,5$, como também, ser mais viável trabalhar em pH ácido, uma vez que o pH da palygorskita organofilizada em solução aquosa de glifosato é em torno de 3.

A partir desta condição ótima de adsorção variou-se a concentração inicial do efluente sintético de glifosato e manteve-se o tempo de contato entre a Paly_203 e o efluente fixo em 2 h a fim de construir a isoterma de adsorção. Após isso, verificou-se qual modelo, de Langmuir ou de Freundlich, é o mais adequado para explicar o comportamento deste processo. A

concentração inicial e no equilíbrio de fósforo e de glifosato das amostras utilizadas na isoterma de adsorção podem ser observadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Concentração inicial e no equilíbrio de fósforo e glifosato das amostras utilizadas na isoterma de adsorção.

Concentração inicial de P (ppm)	DP	DPR (%)	Concentração inicial de Glifosato (ppm)	Concentração de P no equilíbrio (ppm)	DP	DPR (%)	Concentração de Glifosato no equilíbrio (ppm)
18,3	0,43	2,28	99,9	16,6	0,52	3,11	13,7
52,8	0,56	1,06	288,3	12,0	0,57	4,76	65,5
91,3	1,21	1,33	498,5	30,1	0,91	3,02	164,3
138	2,46	1,79	753,5	51,8	1,72	3,31	282,8
190	3,82	2,01	1037,4	88,7	1,24	1,4	484,3
205	3,37	1,65	1.119,3	117,0	2,94	2,52	638,8
283	2,79	0,99	1.545,2	198,0	1,65	0,83	1.081,1
300	0,06	0,02	1.638,0	240,0	2,18	0,91	1.310,4
348	1,23	0,35	1.900,1	284,0	3,45	1,21	1.550,7

Na curva de adsorção (Figura 5.12) no eixo das ordenadas, estão plotadas as quantidades de glifosato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e), enquanto que, no eixo das abcissas tem-se a concentração de glifosato em solução após o equilíbrio (C_e). Pode-se notar que a capacidade máxima de adsorção foi $11,07 \text{ mg g}^{-1}$.

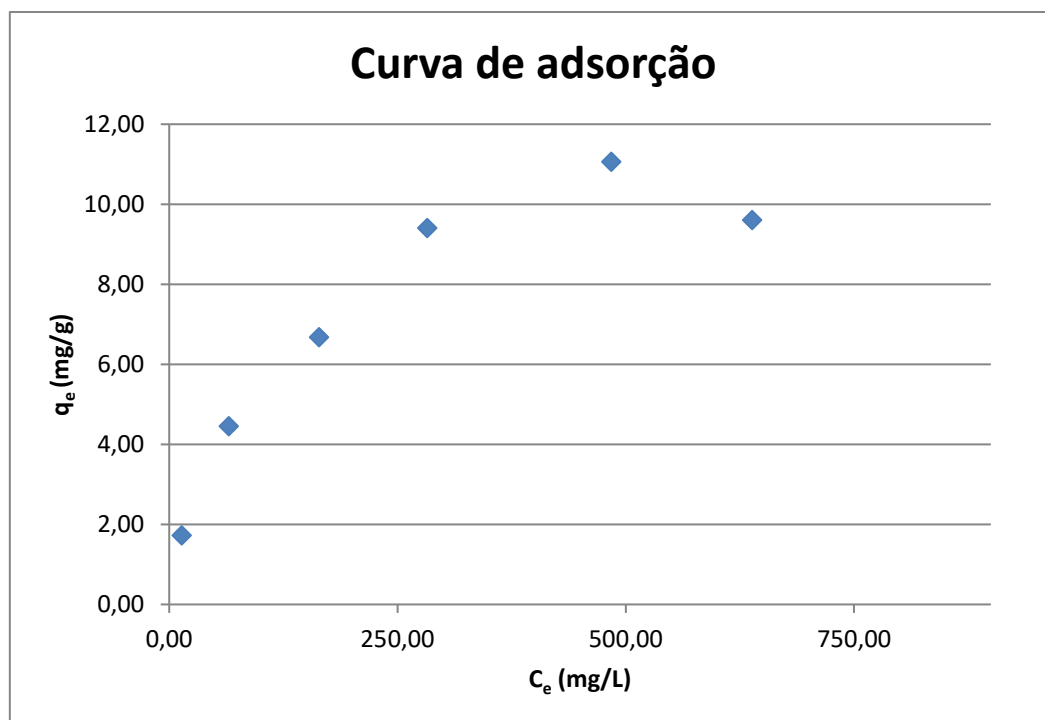
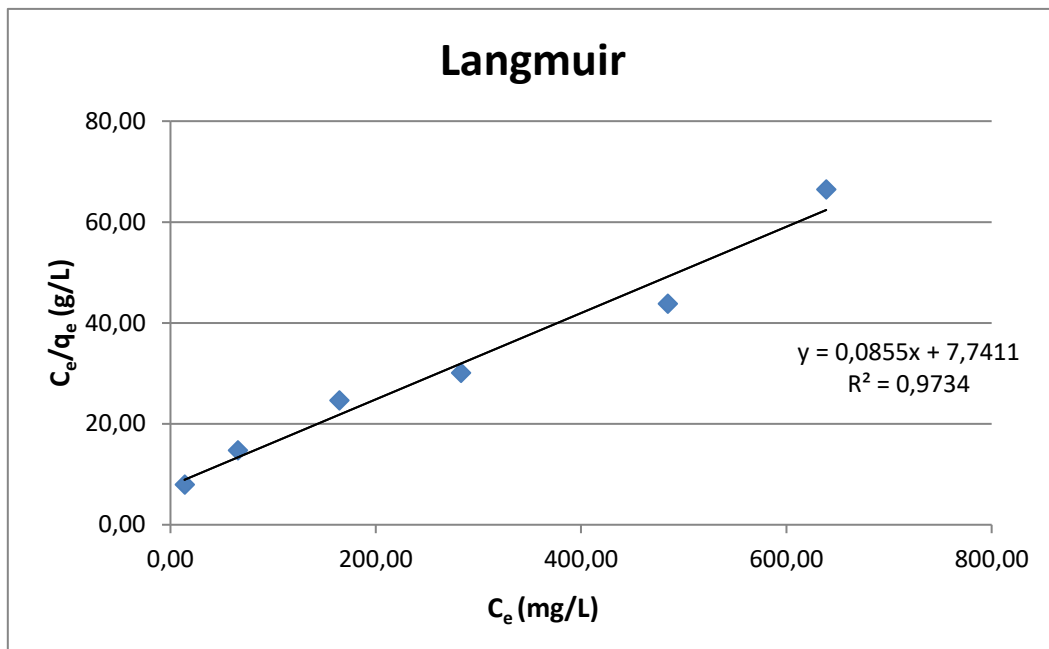
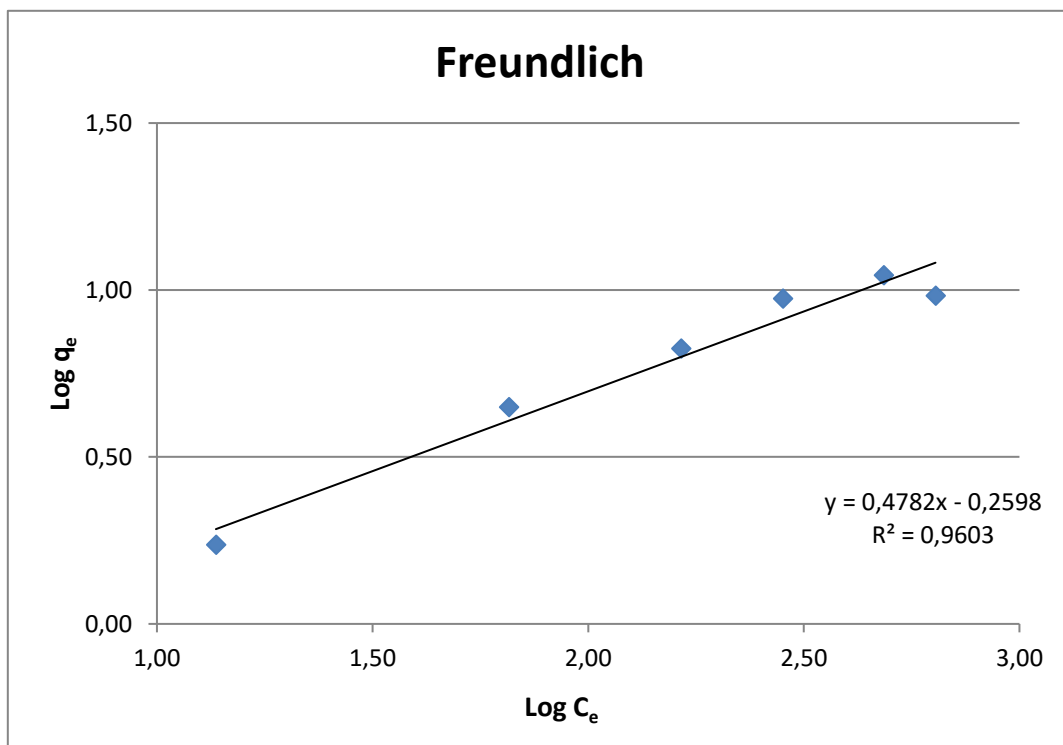


Figura 5.12: Curva de adsorção do glifosato pela Paly_203.

As Figuras 5.13(A) e (B) ilustram as isotermas de Langmuir e de Freundlich, respectivamente. O modelo de Langmuir se adequou melhor a adsorção de glifosato devido a apresentar R^2 igual a 0,9734 contra R^2 igual a 0,9603 obtido no modelo de Freundlich. Os coeficientes linear e angular obtidos no modelo de Langmuir foram 7,7411 e 0,0855, respectivamente e a partir deles determinou-se que a capacidade máxima de adsorção de glifosato e a constante de interação adsorvente/adsorvato foram de $11,69 \text{ mg g}^{-1}$ e de $1.867,7 \text{ L mol}^{-1}$, respectivamente. Calculou-se a energia de Gibbs utilizando-se constante dos gases ideais igual a $8,31451 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e Temperatura a 303 K, obtendo-se $-1,8976 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estes resultados indicam que a adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada é uma quimiossorção espontânea.



(A)



(B)

Figura 5.13: Isoterma de adsorção para o glifosato linearizada, em (A), por meio do modelo de Langmuir e, em (B), por meio do modelo de Freundlich.

Ao final dos ensaios de adsorção com concentração inicial de glifosato de 1.545, 1.638 e 1.900 ppm notou-se que o sobrenadante apresentava turbidez, no qual observou-se um precipitado de coloração branca. De acordo com Vogel, 1981, o precipitado pode ser de hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) devido apresentar coloração branca, dissolver facilmente em ácido, ser solúvel em sal de amônio e precipitar na presença de solução de amônia. Uma outra possibilidade é ser o precipitado de fosfato de magnésio e amônio hidratado, $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$, uma vez que, esse sal apresenta coloração branca, ser formado na presença de solução de amônia e escassamente solúvel em água. O sal fosfato de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$) também é uma possibilidade segundo Vogel, 1981.

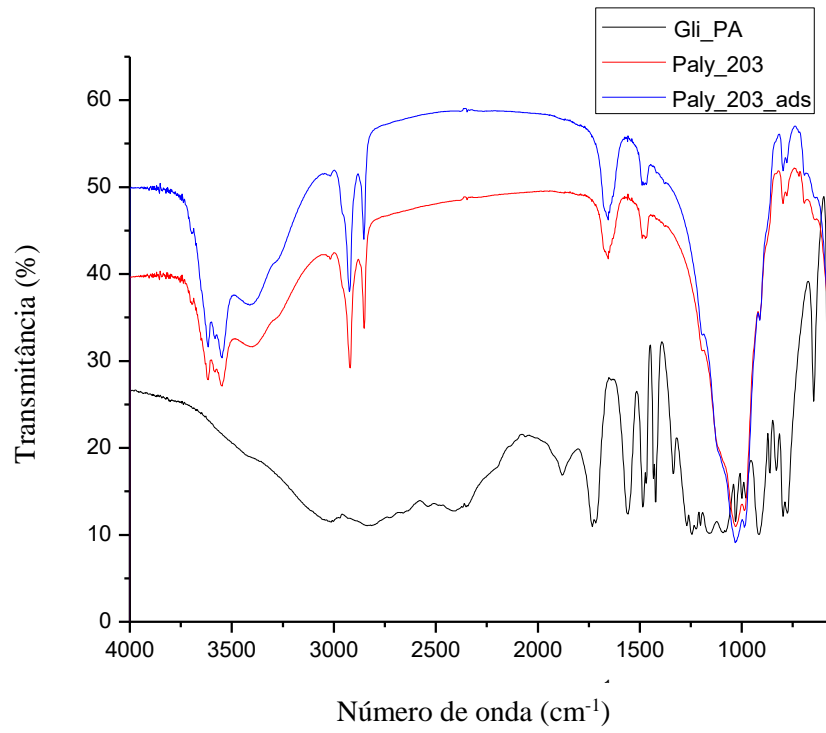
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA APÓS OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Após os ensaios de adsorção do glifosato pela palygorskita organofilizada (Paly_203) o sólido que compunha a melhor performance na adsorção (Experimento 6) foi enviado à caracterização por FTIR, assim como o glifosato padrão.

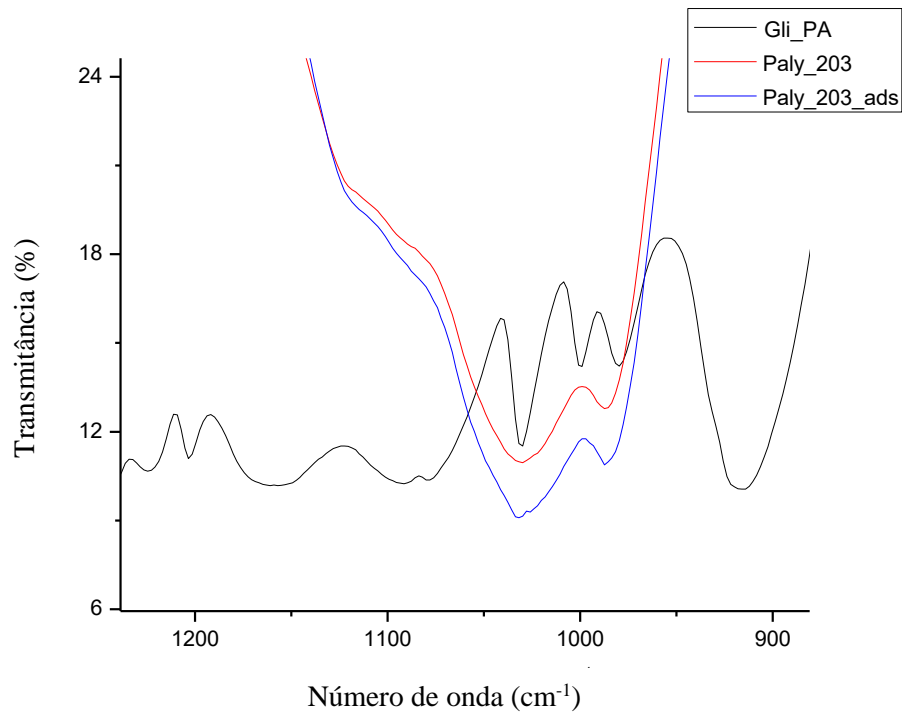
Assim, na Figura 5.5(A) e (B) pode-se observar os espectros das amostras Paly_203, palygorskita após adsorção (Paly_203_ads), glifosato padrão (Gli_PA). Na Tabela 5.7 podem ser observados as bandas características da amostra de Gli_PA. Nota-se que há sobreposições de bandas destas três amostras em aproximadamente 3.015, 1.486, 1.031, 980, 798 e 776 cm^{-1} , o que indica que o glifosato está adsorvido na Paly_203.

Ressalta-se que algumas bandas sobrepõem somente com as amostras Paly_203 e o Gli_PA, sendo elas em torno de 1.435, 1.242, 863 e 830 cm^{-1} . Essas sobreposições dificultam a identificação do glifosato no espectro da Paly_203_ads.

No que tange o processo de adsorção, pode-se inferir que, mesmo a caracterização sendo dificultada por essas sobreposições, o glifosato foi adsorvido pela palygorskita organofilizada com CTAB.



(A)



(B)

Figura 5.14: Espectros vibracional na região do infravermelho das amostras glifosato padrão (Gli_PA), Paly_203, Paly_203_ads, em (A), bandas assinaladas entre 4.000 e 800 cm^{-1} e, em (B) bandas assinaladas entre 1.400 e 800 cm^{-1} .

Tabela 5.5: Assinalamento das bandas na região do infravermelho (cm^{-1}) da amostra de glifosato padrão (Gli_PA). (FONTE: MIANO et al., 1992 - modificado)

Assinalamento da banda	Glifosato PA
Estiramento NH_2^+	3.015
CH_2	2.840
Ligação de H em COOH	2.520
Ligação de H em NH_2^+	2.413
COOH livre	2.733
Ligação de H em COOH	1.716
Deformação de NH_2^+	1.557
Deformação de NH_2^+	1.483
CO, OH	1.422
CH_2	1.435
Deformação CH_2	1.336
PO_3H^- (P=O)	1.228
CH_2	1.245
P-OH	1.222
CO, OH	1.203
P-OH	1.168
P-O-	1.094
CCNC vibração fraca	1.081
CCNC vibração fraca	1.031
P-OH	1.000
CH_2	980
CCNC vibração fraca, deformação NH_2	916
Deformação COH	863
Deformação P-OH	830
PO_3H^-	798
C-C vibração fraca	776
Deformação COO^-	647

6 CONCLUSÕES

Uma amostra de palygorskita, da região de Guadalupe (PI/Brasil), foi preparada, beneficiada e classificada abaixo de 20 μm (Paly_20), organofilizada com CTAB e utilizada nos ensaios de adsorção com glifosato.

De acordo com os resultados pode-se concluir que a amostra Paly_20 foi organofilizada com CTAB, pois de acordo com os espectros de FTIR, para as amostras organofilizadas, foram observadas bandas em 2.925, 2.854 e 1.469 cm^{-1} características da deformação axial assimétrica, simétrica e angular de carbono secundário presente na estrutura do CTAB.

A análise das curvas de carga superficial por meio de medidas de potencial Zeta das amostras organofilizadas (palygorskita:CTAB) indicou que a Paly_20, a Paly_201 (1:0,01) apresenta carga superficial negativa, já a Paly_202 (1:0,1) carga positiva e negativa em diferentes valores de pH, enquanto que as Paly_203 (1:1,0) e Paly_204 (1:1,5) apresentam carga superficial positiva, o que indica a mudança na carga superficial após a organofilização passando de negativa para positiva.

Os difratogramas de raios X não apontaram modificação do espaço interlamelar da palygorskita após a organofilização e a análise da RMN para carbono-13 (^{13}C) da amostra de Paly_204 indicou mudança na dinâmica molecular do CTAB quando houve o aumento da intensidade de sinal (4,61) quando comparado ao tempo de contato de 2.000 para 200 μs , o que sugere que, provavelmente, o CTAB encontra-se no espaço interlamelar da palygorskita.

A análise dos resultados inferiram que as amostras Paly_203 e Paly_204 são as mais indicadas para a utilização na remoção de glifosato em meio aquoso por estarem organofilizadas e por apresentarem carga superficial positiva, sendo escolhida para este estudo a amostra com menor quantidade de CTAB (Paly_203). Assim, ensaios de adsorção foram realizados segundo o planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾. Os resultados mais expressivos apresentaram cerca de 86% de remoção de glifosato contido em efluente sintético.

Os experimentos de adsorção com solução aquosa de glifosato padrão (efluente sintético) indicaram que a variável que mais influência neste processo é a massa de Paly_203, seguida do pH, da concentração inicial de glifosato e do tempo. A condição para construir a curva de adsorção, foram, 0,9997 g de Paly_203, 2 h de agitação e pH igual a 3,8. O modelo de Langmuir se adequou melhor ao experimento, o qual obteve-se R^2 igual a 0,9734 e energia de Gibbs igual a $-1,8976 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que o processo é espontâneo e característico de quimiossorção.

Desse modo, a palygorskita do PI/Brasil pode ser utilizada como adsorvedor de glifosato contido em efluentes.

7 TRABALHOS FUTUROS

Em vista de otimizar o processo de adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada e encaminhar o contaminante para um destino final adequado, sugere-se em trabalhos futuros:

1. Estudar a adsorção de glifosato em processo de batelada em menor tempo de agitação;
2. Avaliar a dessorção de glifosato em processo de batelada a fim de reutilizar a palygorkita organofilizada em novos processos adsortivos;
3. Verificar a viabilidade da fotodegradação do glifosato dessorvido;
4. Estudar a cinética do processo de adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada.

REFERÊNCIAS

ALVES. Adsorção em carvão ativado e outros materiais. Artigo científico. **PUC Rio – 2014**. Outubro 2005.

ANVISA; UFPR. Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. Brasília: ANVISA. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=2665456&_101_type=content&_101_groupId=219201&_101_urlTitle=seminario-volta-a-discutir-mercado-de-agrotoxicos-em-2012&inheritRedirect=true. Acessado em: 10 abril de 2018.

ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1.ed. Campina Grande: EDUFPG, 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.

BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicado no D.O.U nº 053. de 18 março 2005.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, PORTARIA Nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

CALLISTER, J. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, p.589, 2002.

CAMPANHOLA, C.; BETTIOL, W. Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil. In: Ministério do Meio Ambiente (org.). Fórum Nacional de Secretários de Agricultura. Programa de Defesa Ambiental Rural – textos orientadores. 2002.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; FARIA, N. M. X.; ALEXANDRE V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO M. S. C. Dossiê da ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: ABRASCO, 30 abril de 2012.1ª. Parte, 98p. CARSON, R. Primavera Silenciosa. São Paulo, Gaia Editora, 2010, p. 328.

CHANG, Y.; LV, X.; Zha, F.; Wang, Y.; LEI, Z. Sorption of p-nitrophenol by anion-cation modified palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 826–831, 2009.

CHENG, H.; YANG, J.; FROST, R.L.; WU, Z. Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskite. **Spectrochimic. Acta**, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.83, p.518-524, 2001.

COELHO A.C.V., SANTOS P.S., SANTOS H.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quim. Nova**. v. 30 (1), p. 146-52, 2007.

CONDON, J. B. Surface area and porosity determination by physisorption. *Measurements and theory*, 1ed. Ed. Elseveyer, 2006.

FEBRIANTO, J., KOSASIHA, A. N., SUNARSO, J., JUA, Y., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FREUNDLICH, H., PHYS, Z. Über die Adsorption in Lösungen. **Chem. (Leipzig)**, v .57, p. 385-470, 1906.

FRINI-SRASRA, N.F. e SRASRA,E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions. **Desalination**, v. 250, p. 26-34, 2010.

FROST, R. L.; LOCOS, O. B.; RUAN, H.; KLOPROGGE, T. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, p. 1-13, 2001.

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

HADDEN, W.; SCHWINT, I. Attapulgit: its properties and applications. **Industrial. Engineering. Chemistry**, 59 (9), p.58-59, 1967.

HE, X.; WANG, J.; SHU, Z.; TANG, A.; YANG, H. Y₂O₃ functionalized natural palygorskite as an adsorbent for methyl blue removal. **RSC Adv.**, v. 6, p. 41765–41771, 2016.

ITODO, A. U., ITODO, H. U., GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n 4, p.141-145, 2010.

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

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

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **The Journal of the American Chemical Society**, v 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LAZAREVIĆ, S., JANKOVIĆ-CASTVAN, I., DJOKIĆ, V., RADOVANOVIĆ, Z., JANAĀKOVIĆ, D., PETROVIĆ, R. Iron-modified sepiolite for Ni²⁺ sorption from aqueous solution: An Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55, p. 5681-5689, 2010.

LONDRES, Flavia. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa.p. 190, 2011.

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.

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

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5 ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

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, p. 266–272, 2008.

MIANO, T.M., PICCOLO, A., CELANO, G., SENESI, N. Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes. **The Science of the Total Environment**. v. 123/124, p. 83-92, 1992.

MIDDEA, A. **Obtenção e caracterização de nanocompósito magnético à base de palygorsquita/poliestireno**. 191. Dissertação (Doutorado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil), p.191, 2014.

MOORE, D.M. e REYNOLDS,C. Jr. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2 ed. Oxford University Press, Oxford, 1997.

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review. **Appl. Clay Science**, v.17, p. 207-221, 2000.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p.256, 2014.

OLIVEIRA, M.L.M. e AQUINO, J.A. “Amostragem”, In: Sampaio, J.A., França, S.C., Braga, P.F.A. (eds.), **Tratamento de Minérios Práticas Laboratoriais**, 1 ed., capítulo 1, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2007.

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

PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4 edição Norte-americana, Cengage Learning, p. 716, 2010.

PERES, F., MOREIRA, J.C. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: FIOCRUZ, p. 384, 2003.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do Estudo da Área Superficial Específica e Porosidade do Estearato de Magnésio para o Setor Farmacêutico**. 2013. Dissertação – Instituto de Tecnologia em Fármacos (Faramanguinhos), Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Rio de Janeiro, 2013.

SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgar. Blucher, v. 3, p. 1089, 1989-1992.

SARKAR, B., Xi, Y, MEGHARAJ, M., KRISHNAMURTI, G. S.R., NAIDU, R. Synthesis and characterisation of novel organopolygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, p.295–304, 2010.

SCHONS, E. Fenômenos Interfaciais – aula 1: tipos e caracterização das interfaces. Curso de especialização em tratamento de minérios. Universidade Federal de Goiás. Catalão. 96 slides. Disponível em: <<https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_1.pdf>>. Acesso em 30 de Abril de 2018.

SILVA, M. L. de G. da; FORTES, A. C.; OLIVEIRA, M. E. R.; FREITAS, R. M. de; FILHO, E. C. da S.; SOARES, M. F. de La R.; SOARES-SOBRINHO, J. L.; Leite, C. M. da S. Palygorskite organophilic for dermopharmaceutical application. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 115, p. 2287-2294, 2014.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência

e Engenharia de Materiais. Natal, realizado pelo Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C; MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Guanabara Dois S.A, p.65-140,1979.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chem.**- IUPAC , Great Britain, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

STATSOFT I (2001) Statistica (Data Analysis Software System), Versão 8.0.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

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

TAN, L.; TANG, A.; ZOU, Y.; LONG, M.; ZHANG, Y.; OUYANG, J.; & CHEN, J. Sb₂Se₃ assembling Sb₂O₃@ attapulgite as an emerging composites for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1-11, 2017.

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

VAN BRUGGEN, A.H.C.; HE, M.M.; SHIN, K.; MAI, V.; JEONG, K.C.; FINCKH, M.R.; MORRIS, J.G. Jr. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 255–268, 2018.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**, 5ed. São Paulo, SP, Brasil, Editoria Mestre Jou, p. 665, 1981.

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: 2009. International Program on Chemical Safety, 2009. http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf?ua=1.

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.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v.27, p.223-228, 2004.

