

Estudo cinético da adsorção do glifosato pela vermiculita

Kinetic study of glyphosate adsorption by vermiculite

RESUMO

Com as utilizações de herbicidas como o glifosato em larga escala na agricultura vem à necessidade de estudos para o tratamento de solos e de águas contaminadas. Com base nisso, este trabalho tem como objetivo mostrar a partir do estudo cinético que é viável a utilização da vermiculita na remoção do glifosato. A cinética realizada em uma concentração fixa de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato, e a partir de períodos de tempo pré-determinados foi retirado alíquotas de 3 ml para análise. Os dados experimentais foram modelados utilizando as equações de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. A partir dos parâmetros cinéticos foi possível observar que o modelo que expõe melhor a adsorção de glifosato na vermiculita é o de pseudo-primeira ordem. Os resultados experimentais mostram que a vermiculita é um bom adsorvente para o glifosato.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética. Argila. Herbicida.

ABSTRACT

With the use of herbicides such as glyphosate on a large scale in agriculture comes the need for studies for the treatment of soil and contaminated water. Based on this, this work aims to show from the kinetic study that the use of vermiculite to remove glyphosate is viable. The kinetics performed at a fixed concentration of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of glyphosate, and from predetermined periods of time, 3 ml aliquots were removed for analysis. The experimental data were modeled using the pseudo-first order and pseudo-second order equations. From the kinetic parameters it was possible to observe that the model that best exposes glyphosate adsorption to vermiculite is the pseudo-first order. Experimental results show that vermiculite is a good adsorbent for glyphosate.

KEYWORDS: Kinetic. Clay. Herbicide.

Maria Eduarda Morais
mariamorais@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, Paraná,
Brasil

Luisa Teodoro
luisateodoro@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, Paraná,
Brasil

Raquel Dalla Costa da Rocha
raqueldcr@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, Paraná,
Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Conforme o passar dos anos a preocupação em entender como atua e qual é o destino dos agrotóxicos no meio ambiente vem aumentando conforme o uso desenfreado na agricultura e pela produção de um grande volume de resíduos. O Brasil nas últimas décadas tem sido considerado um dos maiores consumidores de pesticidas no mundo, pois possui uma área de cultivo ampla, onde a categoria mais utilizada corresponde a dos herbicidas.

O glifosato (N- (fosfonometil) glicina) é um herbicida sistêmico, pós-emergente, não-seletivo, pertencente ao grupo químico dos organofosforados e das glicerinas substituídas que visa o controle de ervas daninhas em áreas agrícolas e também não cultivadas (SCOPEL, 2011). O glifosato é um composto polar anfotérico que se liga fortemente ao solo, mas também é muito solúvel em água (mais de 10.000 mg L⁻¹ a 25 ° C). O glifosato tem uma meia-vida no solo que varia de 2 a 215 dias e uma meia-vida aquática que varia de 2 a 91 dias (BATTAGLIN et al., 2014).

O glifosato e várias formulações de glifosato têm um efeito citotóxico nas células humanas, e a ruptura endócrina, especificamente inibição da síntese de estrogênio, foi demonstrada. As formulações de glifosato também podem causar defeitos congênitos ou efeitos reprodutivos adversos em vertebrados ou contribuir para uma variedade de doenças humanas (BATTAGLIN et al., 2014).

O processo de adsorção pode ser utilizado para o tratamento de corpos aquáticos contaminados com o glifosato. A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (DE SOUSA, 2008).

Os adsorventes são utilizados com a finalidade de extração, retirando resíduos de materiais orgânicos de grandes volumes de água de maneira altamente eficiente. Há uma grande diversidade de adsorventes utilizados em estudos ambientais. Os mais usados são: o carvão ativado, argilas, os excedentários florestais e agrícolas e as cinzas volantes. De certa forma, para um adsorvente ser considerado bom deve possuir características como baixo custo, seletividade, alta área superficial interna, resistência mecânica, dentre outras.

A vermiculita é um mineral típico de argila de filossilicato 2:1 composto de alumina e magnésia formada entre uma folha dupla de silicato tetraédrico e a estrutura química central consiste em uma estrutura octaédrica de magnésio. Esse mineral possui uma área de superfície alta, densidade de carga da camada e capacidade de troca catiônica, além de ser uma abundância reservada em todo o mundo, portanto, possui propriedades ideais para ser usado como um poderoso agente de remoção (AKALIN et al., 2018).

Minerais argilosos, que são componentes importantes da maioria dos tipos de solo, foram aplicados como adsorventes para tratamento de águas residuais devido a suas propriedades relevantes, como a alta capacidade de troca

catiônica, propriedades de intumescimento e altas áreas de superfície específicas. Entre esses minerais, a vermiculita tem sido sugerida como um adsorvente com bom potencial para remoção de poluentes orgânicos devido à sua hidrofilicidade, alta densidade de carga na superfície e sua estrutura cristalina em camadas (TRI et al., 2017). Dessa forma, o objetivo do estudo foi avaliar a cinética de adsorção do glifosato utilizando como adsorvente a vermiculita.

MATERIAS E MÉTODOS

A argila vermiculita do tipo expandida superfina foi cedida pela AGROFLOC Brasil Minérios.

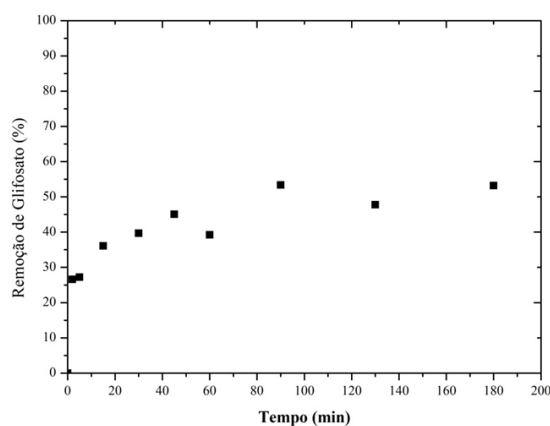
A cinética de adsorção foi conduzida em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL com um volume de 250 mL de solução de glifosato com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e massa de adsorvente de 1,25 g e avaliada a adsorção por um período de 180 minutos com agitação constante de 150 rpm com temperatura de 30°C em uma Incubadora Shaker de bancada. Alíquotas de 3 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, para análise da concentração da solução remanescente. A cinética dos processos de adsorção do glifosato foi modelada utilizando equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A curva de calibração foi realizada pelo método de espectroscopia no UV/Vis com o auxílio do espectrofotômetro (Modelo: Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer). A determinação do glifosato foi efetuada a partir da reação de diferentes concentrações de glifosato com ninidrina na presença de molibdato de sódio em um meio aquoso neutro aquecido em Banho Maria a 100°C e após 15 min resultou em um produto roxo de Runhemann (BHASKARA et al., 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na cinética de remoção (Figura 1) foi obtido resultados de 53% de remoção do glifosato em 90 min. Verificamos aqui que a vermiculita é uma opção viável para ser utilizada como adsorvente na remoção de glifosato.

Figura 1 – Cinética de remoção



Fonte: Autoria própria (2020)

Os dados cinéticos realizados experimentalmente foram ajustados em dois modelos cinéticos, um de pseudo-primeira ordem (Figura 2) e outro de pseudo-segunda ordem (Figura 3), com a finalidade de analisar o que melhor se adaptou aos valores obtidos experimentalmente. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química e, que a velocidade de reação pode ser determinada, respectivamente, pela as equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordens (MORAIS, 2007).

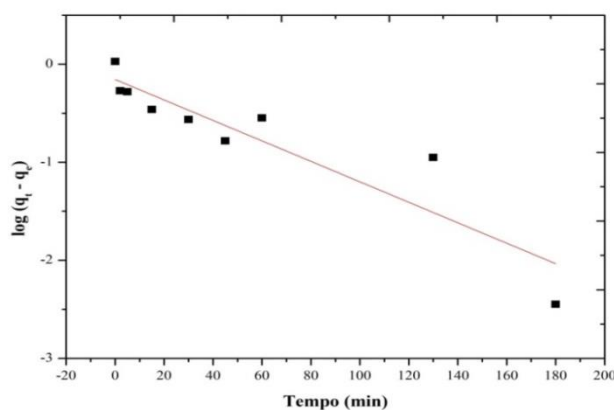
A equação de pseudo-primeira ordem é apresentada pela equação:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{(k_1)}{(2,303)}(t)$$

A equação de pseudo-segunda ordem é apresentada pela equação:

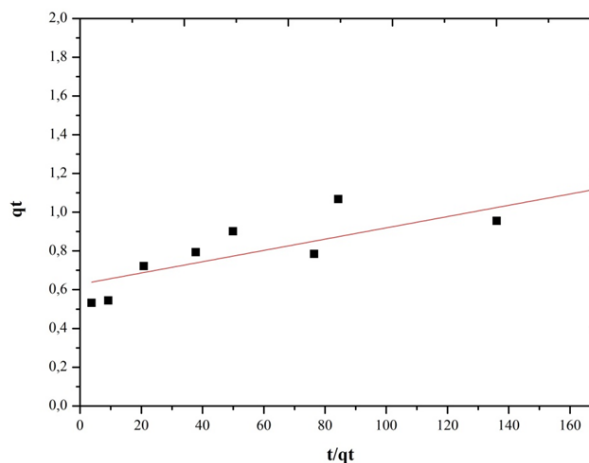
$$\frac{(t)}{(q)} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} - \frac{1}{(q_e)}(t)$$

Figura 2 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 3 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem



Fonte: Autoria própria (2020)

Foi possível obter os parâmetros cinéticos por meio das regressões lineares dos gráficos que contribuíram para a visualização de qual modelo expõe melhor adsorção de glifosato na vermiculita expandida (Quadro 1).

Quadro 1 – Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de glifosato na vermiculita expandida.

	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	0,9814	344,827586
$K (\text{min}^{-1})$	0,023951	$1,338 \times 10^{-5}$
R^2	0,8433	0,7018

Fonte: Autoria própria (2020).

Entre as duas modelagens cinéticas aplicadas, o melhor desempenho foi o modelo de pseudo-primeira ordem, o qual apresentou o melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,8433$). Este modelo avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato (DA SILVA *et al.*, 2018). O modelo de pseudo-primeira ordem sugere que não há partilha ou troca de elétrons entre metal e adsorvente, caracterizando o processo de adsorção entre adsorvente e adsorvato como uma fisissorção (TOLEDO *et al.*, 2013).

CONCLUSÃO

A vermiculita expandida apresentou ser um material favorável e viável para a utilização na remoção do glifosato. E a partir da cinética, foi possível observar que o comportamento de adsorção segue o modelo de pseudo-primeira ordem, admitindo segundo a literatura um possível processo de fisissorção.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação Araucária pela concessão da bolsa. À UTFPR por disponibilizar os laboratórios, equipamentos. Agradeço também a orientadora Raquel Dalla Costa da Rocha por conceder seu tempo e conhecimento. E a todos pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

SCOPEL, M.A. **Biodegradação de Glifosato por Bactérias Isoladas de Solos Cultivados com Macieira de Diferentes Históricos de Aplicações desse Herbicida**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/49067/000835119.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 maio. 2020.

BATTAGLIN, W.A.; MEYER, M.T.; KUIVILA, K.M.; DIETZE, J.E. **Glyphosate and Its Degradation Product Ampa Occur Frequently and Widely in U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, and Precipitation**. Journal of the American Water Resources Association, v. 50, n. 2, p. 275-290, Apr. 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/jawr.12159>. Acesso em: 20 maio. 2020.

DE SOUSA, R.M.G. **Utilização de materiais excedentários agrícolas de baixo custo para remoção de poluentes orgânicos**. 2008. 88 f. Tese de Mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT), Porto, Portugal, 2008. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58211/2/Texto%20integral.pdf>. Acesso em: 20 maio. 2020.

AKALIN, H.A.; HIÇSÖNMEZ, U.; YILMAZ, H. **Removal of Cesium from Aqueous Solution by Adsorption onto Sivas-Yildizeli (Türkiye) Vermiculite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies**. Journal of the Turkish Chemical Society, v. 5, n. 1, p. 85-116, nov. 2017. Disponível em: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/362387>. Acesso em: 20 maio. 2020.

Tri, N.N.; CARVALHO, A.J.P.; DORDIO, A.V.; NGUYEN, M.T.; Trung, N.T. **Insight into the adsorption of chloramphenicol on a vermiculite surface**. Chemical Physics Letters, v. 699, p.107–114, may. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261418302239?via%3Dihub>. Acesso em: 20 maio. 2020.

BHASKARA, B.L.; NAGARAJA, P. **Direct Sensitive Spectrophotometric Determination of Glyphosate by Using Ninhydrin as a Chromogenic Reagent in Formulations and Environmental Water Samples**. Helvetica Chimica Acta, v. 89, n. 11, p. 2686–2693, nov. 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/15222675/2006/89/11>. Acesso em: 20 maio. 2020.

MORAIS, W.A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada.** 2007. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17773/1/WaldeniceAM.pdf>. Acesso em: 20 maio. 2020.

DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. **Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético.** Revista Virtual Química, v. 10, n. 5, p. 1248-1262, nov. 2018. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n5a09.pdf>. Acesso em: 20 maio. 2020.

TOLEDO, T.V.; BELLATO, C.R.; PESSOA, K.D.; FONTES, M.P.F. **Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** Química Nova, v.36, n. 3, p.419-425, São Paulo, 2013. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000300012. Acesso em: 20 maio. 2020.