



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Vagner Roberto Magri

**Adsorção-fotodegradação do herbicida paraquate em água pela
argila Na-Bentonita e por novos materiais TiO_2 -Bentonita, TiO_2/ZnO -
Bentonita, Al/Fe-Bentonita e Al/Fe.Cu-Bentonita**

São José do Rio Preto
2015

Vagner Roberto Magri

Adsorção-fotodegradação do herbicida paraquate em água pela argila Na-Bentonita e por novos materiais TiO₂-Bentonita, TiO₂/ZnO-Bentonita, Al/Fe-Bentonita e Al/Fe.Cu-Bentonita

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Iêda Ap. Pastre Fertonani

São José do Rio Preto
2015

Magri, Vagner Roberto.

Adsorção-fotodegradação do herbicida paraquate em água pela argila Na-Bentonita e por novos materiais TiO₂-Bentonita, TiO₂/ZnO-Bentonita, Al/Fe-Bentonita e Al/Fe.Cu-Bentonita/ Vagner Roberto Magri. -- São José do Rio Preto, 2015
90 f. : il., tabs.

Orientadora: Iêda Aparecida Pastre Fertonani

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química ambiental. 2. Físico-química. 3. Adsorção. 4. Bentonita. 5. Dióxido de Titânio. 6. Fotocatálise. I. Fertonani, Iêda Aparecida Pastre. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU - 544.723.2

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Vagner Roberto Magri

Adsorção-fotodegradação do herbicida paraquate em água pela argila Na-Bentonita e por novos materiais TiO₂-Bentonita, TiO₂/ZnO-Bentonita, Al/Fe-Bentonita e Al/Fe.Cu-Bentonita

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Iêda Ap. Pastre Fertoni
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Marisa Spirandeli Crespi
UNESP – Araraquara

Prof^a. Dr^a. Vera Ap. de Oliveira Tiera
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
21 de maio de 2015

Dedico esse trabalho a minha bisavó Ângela Pastre (*in memorian*), que foi uma pessoa de extrema importância em minha vida, e ao meu sobrinho Luiz Gustavo Piton, que me alegra e me inspira a buscar fazer do mundo um lugar melhor para as futuras gerações. Amo vocês.

Agradecimentos

Escrever essa seção nos faz reviver na memória tudo que passamos para chegar até aqui, nos faz refletir e concluir que sozinho não chegamos a lugar algum. Portanto, começo agradecendo aos meus pais, Maria Isabel Tognoli e Mauro Roberto Magri, pelo amor incondicional, por me educarem, por me inspirarem a seguir em frente, com dedicação, trabalho e honestidade, e por sempre apoiarem minhas decisões, apesar de não compreendê-las muito bem.

Agradeço a toda minha família pelo apoio e incentivo e por entenderem a minha ausência em alguns momentos. Cito alguns membros como minhas avós Gema Piton e Maria José da Silva, meus tios e também padrinhos Marcio Antônio Tognoli e Marise de Moura Silva, e meu bisavô Serafin Tognoli (*in memorian*), obrigado por me apoiarem e por me inspirarem com seu trabalho e dedicação em seus projetos pessoais. Um agradecimento especial a minha bisavó Ângela Pastre (*in memorian*) pelo seu amor incondicional e por me inspirar com sua bondade, força e vitalidade. Estará sempre em minha memória e no meu coração, obrigado por fazer parte da minha vida, te amo muito. A minha irmã Débora Cristina Magri pelo companheirismo e amizade. Ao meu sobrinho Luiz Gustavo Piton por me alegrar com sua presença, energia, companheirismo, amizade e por me inspirar a buscar fazer do mundo um lugar melhor para as futuras gerações.

Aos meus amigos da época do colegial (Escola agrícola), pela amizade construída, e por sempre me incentivarem a seguir meus objetivos, que na época não eram tão claros mas estão dando certo. Cito alguns nomes como: Wesley Henrique, Arthur, Jorge, Fernando, Thiago, Lenadro, Elson.

Aos meus amigos da época da graduação da turma de Licenciatura Plena em Química da UNIFEV, ano de 2011. Obrigado pelos momentos que passamos juntos, por me inspirarem e por me incentivarem a buscar meus objetivos. Cito aqueles amigos especiais, seja dos grupos de estudos, de trabalhos, de buteco, ou de todos esses momentos, como: Angelica Affonso, Ingrid Valverde (Chica), Kleber Gamas (Klebão), Sara F. Costa, Marcio M. Pinto (Marcin), Patrícia Deroco (Dêde) e Rafael Gatto (Gatto). Um agradecimento especial a minha amiga Grazieli O. Martins (Grazi), pela amizade, companheirismo e importante ajuda na finalização dessa dissertação. Peço perdão se esqueci de alguém. Como não agradecer também aqueles amigos idiotas e loucos, moradores e agregados da pensão e posteriormente da república (A

Casa Alada). Obrigado pela amizade, companheirismo, pelas zueiras e momentos de descontração, por me levarem as festas, pelas noites mal dormidas, pelas noites de carteados, por me inspirarem a conquistar os meus objetivos, e por muitas outras coisas. Em especial ao Douglas R. de Brito (Sorriso), ao José Gabriel F. Lopes (Zé), ao Railson Lima (Pop), Guilherme Bifaroni (Gui bunda fofa), Luan Boer, Thiago Costa (Thiagão), Kamila Leonel (Kamilinha), Eveline Betiol (Eve), Arielly S. Mariano (Ari), Naara Cunha, Rafaela Perineli (Rafa), Laís Cardoso (Laisinha), Gabriela A. Guimarães (Gabi) e Monique Rodrigues.

Não posso deixar de agradecer, principalmente na situação atual da educação brasileira, a todos os meus professores, sem exceção. Muito obrigado pela paciência, pela dedicação, por transmitirem vosso conhecimento e por me ensinarem a estudar, a buscar, a construir e a transmitir o meu próprio conhecimento. Devo esse trabalho a vocês. Cito alguns nomes especiais, que me inspiraram a seguir essa carreira: minha professora de Ciências do ensino médio, Rita de Cassia, minha professora do curso técnico, Maria Ângela, minha professora da Graduação, Juçara, meu orientador do TCC, José Lucio, e a paraninfa da minha turma de graduação, Ana Maria M. Martins.

Um agradecimento especial a minha orientadora Profa. Dra. Iêda Ap. Pastre Fertoni, por aceitar me orientar, mesmo não me conhecendo, por acreditar em mim, pela confiança e amizade estabelecidas, pelo apoio e compreensão, e pelas horas de dedicação para que esta pesquisa fosse desenvolvida. Um agradecimento também especial ao meu co-orientador Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni, pela amizade e pelos conhecimentos e ensinamentos partilhados. Aproveito para pedir desculpas se em algum momento os decepcionei, como também para dizer que devo muito a vocês. Quero registrar que tenho enorme respeito e admiração pelos profissionais e pelas pessoas que são, aprendi muito com vocês e espero que eu possa aprender muito mais.

Agradeço a família do Laboratório de Fotoquímica, onde o trabalho foi desenvolvido. Pela união do grupo, pelo agradável ambiente de trabalho, por todo suporte e apoio, pela troca de experiências e principalmente pela amizade estabelecida, sempre serei grato por tudo que fizeram por mim. Em especial ao Rafael Macedo, Leticia F. Vivas, Bruno T. Franzin e Airton J. Damasceno, que foram os primeiros a me ensinar as técnicas utilizadas em meu trabalho, aprendi muito com vocês e o que apresento aqui não seria possível sem ajuda que me deram. Não posso

deixar de citar também o Lucas Martins (Juventino), a Cecilia Zito (Zito), a Maressa Souza, o Matheus A. da Silva (Zé), o Filipe Guizeline, o Walter Ribeiro (Warti), o André Yoshimura (Japonês), que representam tantos outros companheiros que estão e/ou que passaram pelo laboratório.

Agradeço a todos os membros, sem exceção, do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA), deste instituto. Tenham certeza que de alguma forma, direta ou indiretamente, me ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço a equipe da Profa. Dra. Vera Aparecida de Oliveira Tiera e do Prof. Dr. Márcio de Oliveira Tiera do Laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia, deste instituto, pela amizade estabelecida e por sempre nos ajudarem quando foi necessário. Em especial aos amigos: Mirelle Takaki (Mulan), Anna Carolina, Juliana Semensato (Ju), Juliana Gabriel (Ju), Hellen Barbosa, Richard, Amanda Dias, Aline, Vitor e aos demais.

Agradeço a equipe do Prof. Dr. Maurício Boscolo, do “Laboratório de Sucroquímica” e Química Analítica do mesmo instituto, por disponibilizar o equipamento para análises de FTIR-ATR e o equipamento para análises de área de superfície específica. Em especial, aos amigos Olavo Perrone, Jessika Rossi e Junior Quilles.

Agradeço a equipe da Profa. Márcia Cristina Bisinoti e do Prof. Dr. Altair Benedito Moreira do Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), deste instituto, pela ajuda sempre que necessário necessário. Em especial as minhas amigas Hortênsia Sette, Laís Fregolente e Isabela Carreira.

Agradeço a equipe da Profa. Dra. Marcia Perez dos Santos Cabrera do Laboratório de Estudos em Peptídeos (LEPE), deste instituto, por disponibilizar o equipamento para as análises de Potencial Zeta e Tamanho de Partícula.

Agradeço a equipe do Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti do Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMatSus), deste instituto, por disponibilizar a caixa para os experimentos de fotocatalise. Em especial aos amigos Cecilia Zito e Tarcísio Perfecto.

Agradeço os técnicos do laboratório didático de química, Liliane, Daniele, Claudinei e Jucilene, por todo o suporte e ajuda quando necessário e por sua dedicação ao IBILCE.

Agradeço a equipe do Professor Dr. José Geraldo Nery do Laboratory for Clean Energy Tecnology (LACET), deste instituto, pelas análises de raios-X. Em especial ao doutorando Alex Silva Paula.

Agradeço o Instituto de Química de Araraquara (IQ-Ar). Em especial a equipe da Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi pelas análises termogravimétricas. E ao Sr. Sebastião Dametto do Departamento de Físico-Química IQ-Ar, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço os meus amigos da Republica Casa Verde, Katiuce Pichelli (Ká), Fabiane S. Annibale (Fabi), Marcel S. Araújo, Juliana Canfield (Ju), por me acolherem quando vim pra Rio Preto, pela amizade, companheirismo, pelas dicas de português e de redação científica.

Aos meus colegas e amigos da Biologia (Ôôôô Bostaaaaa!!!), que não são poucos, por me acolherem quando vim pra Rio Preto, pela amizade estabelecida, por me fazerem gostar mais ainda de biologia, pelos momentos de descontração e pelas reuniões quase sempre para tomar aquela gelada. Admiro muito o trabalho de vocês. Cito alguns nomes especiais: Fabiane S. Annibale (Fabiene Annibále), Cassia Queiroz, Katiuce Pichelli, Juliane Freitas, Mainara, Dayne Boracin (Daya), Cintya Vieira, Lilian Sayuri, Rodrigo Zieri (Nego), Michel Garey, Carlos Eduardo (Carlão), Alba Navarro, David Sanchez, Erick Manzano, Angêlica Pérez, Mônica Ceneviva, Fernanda Souza, Fernanda Vital e Monica Paiano. Um agradecimento especial a minha amiga Lara Melchior, por ter me acolhido em sua casa quando eu mais precisei, nunca me esquecerei disso, conte comigo sempre. A minha amiga Pamela Berton, da Tradução, pela amizade estabelecida, pelo incentivo na realização do meu trabalho e pelos momentos de descontração. Peço desculpa se esqueci de alguém.

Agradeço os amigos do PPGQuim, Bruno T. Franzin, Airton J. Damaceno, Mirelle Takaki, Hortênsia Sette, Laís Fregotente, Mariana Bastos, Isabela Carreira, Anna Carolina, Dany Garcia, Ana Letícia, e aos demais, pela amizade estabelecida, pelos momentos de descontração, pelas reuniões, seja para tomar aquela gelada ou para comer alguma coisa.

Agradeço os meus amigos e os agregados da Republica Rep(Hour), por me acolherem em um momento difícil e por permitirem que eu fizesse parte dessa família. São eles: Fernanda de Souza Monteiro (Ferzinha), Fernanda Vital (Ferzona), Monica Paiano (Momô), Mauricio Zacarias (Mau), Rodrigo Zieri (Nego), Erick Bassi (Novinho); e também os meus amigos animais, Bob (cachorro), Nina (cachorro) e a

Gal (gato). Quero registrar que tenho evoluído muito com vocês e que estou vivendo uma das melhores fases da minha vida. Um agradecimento especial ao meu amigo Rodrigo Zieri que vem me apoiando e sendo de extrema importância nessa fase.

Agradeço a agencia de fomento de “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)” pela bolsa concedida.

Finalizo meus agradecimentos dizendo que me sinto muito feliz e honrado por conhecer pessoas especiais como vocês e principalmente por fazerem parte da minha vida e da minha construção pessoal, intelectual e moral, cresci e continuo crescendo, com cada um de vocês. Levo para os lugares onde vivo e paro os lugares onde vou, um pedacinho de cada um de vocês.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade. ”

(Marie Curie)

Resumo

No presente trabalho, realizou-se a modificação estrutural da argila bentonita sódica pela interação com géis de TiO_2 e TiO_2 dopado com ZnO , e também pela pilarização da argila com óxidos mistos de Al/Fe e Al/Fe dopado com Cu . Objetivou-se a aplicação desses materiais como matrizes adsorventes e fotocatalíticas do herbicida paraquate. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR-ATR), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida da área superficial pelo método BET, determinação do potencial Zeta e do tamanho médio de partícula. Como caracterização estrutural complementar, realizou-se o estudo temporal do comportamento espectroscópico do corante azul de metileno, utilizado como sonda fotoquímica, nas suspensões das diferentes argilas, afim de avaliar as propriedades físico-químicas dos microambientes dos materiais. Foi investigado a capacidade adsortiva e as propriedades fotocatalíticas da argila bentonita e das argilas modificadas frente ao herbicida paraquate, em sistemas aquosos. Por meio dos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção, aplicando modelos matemáticos linearizados aos dados experimentais, observou-se que as modificações não contribuíram para o aumento da adsorção do paraquate. No entanto, todas as argilas apresentaram considerável capacidade adsortiva, com concentração máxima adsorvida ($Q_{\text{máx}}$) acima de 100 mg g^{-1} , aliada há uma cinética de adsorção muito rápida, atingindo o equilíbrio entre 30 e 45 minutos. Observou-se que a capacidade de troca catiônica (CTC), dos adsorventes, exerceu significativa influência na capacidade de adsorção frente ao herbicida. Por meio de estudos térmicos verificou-se que essa adsorção ocorre em regiões diferentes de acordo com as características estruturais do material. Os ensaios de fotodegradação do herbicida paraquate mostraram que nas condições experimentais, as argilas modificadas com TiO_2 , foram as que apresentaram melhor desempenho fotocatalítico, enquanto que, as argilas contendo Al/Fe exibiram uma atividade catalítica inferior a argila não modificada. Observou-se também que a concentração inicial de paraquate influencia na cinética de fotodegradação, que diminui com o aumento da concentração do herbicida em fase aquosa. De modo geral, considerando a remoção do herbicida paraquate em água, por meio da adsorção e fotodegradação, a argila bentonita sódica e as argilas modificadas com TiO_2 foram as que se mostraram mais eficientes e viáveis para tratamento de sistemas aquosos que contêm o herbicida paraquate.

Palavras chaves: Paraquate; Adsorção; Fotodegradação; Bentonita; Pilarização; Materiais Híbridos; Dióxido de titânio.

Abstract

In this work, the structure of sodium bentonite clay was modified using TiO₂ and TiO₂-oxides, doped with ZnO, and also by pillaring with mixed oxide Al/Fe and Al/Fe-doped Cu. The aim of this, is the application of these materials as adsorbents and photocatalyst of the paraquat herbicide. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform mid-infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FT-IR/ATR), thermal analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), determination of specific surface area by the BET method, determination of particle average size and Zeta potential. As a complementary structural characterization, we conducted the temporal study of spectroscopic behavior of methylene blue dye. This dye was used as photochemical probe in suspensions of different clays in order to determine the physicochemical properties of the materials microenvironments. We investigated the adsorptive capacity and photocatalytic properties of bentonite clay and modified clays against paraquat herbicide in aqueous systems. Using adsorption kinetic and equilibrium studies applying linearized mathematical models to experimental data, we observed that the changes have not contributed to the increasing adsorption of paraquat. However, all clays showed substantial adsorptive capacity with maximum concentration adsorbed (Q_{max}) above 100 mg g⁻¹, combined with a very rapid adsorption kinetics, reaching the equilibrium between 30 and 45 min. We observed that the cation exchange capacity (CEC) of the adsorbents, exerted a significant influence on the adsorption capacity against the herbicide. And by thermal adsorption studies we noticed that this occurs in different regions according to the structural characteristics of the material. Photodegradation tests of paraquat herbicide showed that on the experimental conditions, the clays modified with TiO₂, showed the best photocatalytic performance, whereas clays containing Al/Fe exhibited a catalytic activity lower than the unmodified clay. We also observed that the initial concentration of paraquat affects the photodegradation kinetics, which decreases with increasing herbicide concentration in aqueous phase. In a general way, considering the removal of the herbicide paraquat in water, by adsorption and photodegradation, sodium bentonite clay and clays modified with TiO₂ were those that showed more efficient and viable for the treatment of aqueous systems containing the paraquat herbicide.

Key words: Paraquat; Adsorption; Photodegradation; Bentonite; Pillarization; Hybrid Materials; Titanium dioxide.

Lista de Figuras

Figura 1. Fórmula Estrutural do herbicida paraquate (dicloreto de 1,1-dimetil-4,4-bipiridínio) e modelo de superfície eletrostática do dicátion paraquate (PQ ²⁺).....	22
Figura 2. Estrutura de uma argila esmectita (montmorilonita).....	25
Figura 3. Esquema da pilarização de uma esmectita (montmorilonita) utilizando o íon de Keggin.....	28
Figura 4. Sistema utilizado na síntese dos géis de TiO ₂	32
Figura 5. Caixa para fotocatalise utilizada nos estudos de fotodegradação do herbicida paraquate.....	37
Figura 6. Difractogramas de Raio-X das argilas Na-Bent, Ti-Bent, Ti/Zn-Bent, Al/Fe-Bent Al/Fe.Cu-Bent, após serem calcinadas a 450 °C.....	39
Figura 7. No detalhe, as bandas de absorção na região do infravermelho médio das argilas Na-Bent, Ti-Bent, Ti/Zn-Bent, Al/Fe-Bent Al/Fe.Cu-Bent, após serem calcinadas a 450°C por 2 horas, obtidas por análise de FTIR-ATR.....	41
Figura 8. Relação entre capacidade de troca catiônica e tamanho médio de partícula.....	43
Figura 9. Espectros de absorvância normalizados dos sistemas azul de metileno–argila, no tempo zero e após 2880 minutos.....	45
Figura 10. Micrografias obtidas por MEV, das argilas, com aumento de 500x e 5000x.....	47
Figura 11. Curvas de TG/DTG das argilas, em atmosfera de ar sintético.....	50
Figura 12. Curvas de TG/DTG das argilas contendo Paraquate adsorvido, em atmosfera de ar sintético.....	53
Figura 13. Curvas de cinética de adsorção do herbicida paraquate pelas argilas.....	56
Figura 14. Curvas de Cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção do Herbicida Paraquate pelas argilas.....	56
Figura 15. Isotermas de adsorção do herbicida paraquate pelas argilas.....	59
Figura 16. Isotermas de Langmuir para a adsorção do herbicida paraquate pelas argilas.....	61
Figura 17. Comparação entre as concentrações máximas de paraquate adsorvido (Q _{máx}), obtidas pela equação de Langmuir, e Q _{máx} hipotéticos, calculados com base nos valores de CTC das argilas, considerando que a adsorção do PQ ²⁺	63
Figura 18. Porcentagem de remoção do herbicida paraquate pelas diferentes argilas, considerando os processos de adsorção e fotodegradação.....	64
Figura 19. Quantidade de paraquate fotodegradada pelas diferentes argilas.....	66

Figura 20. Quantidade de paraquate fotodegradada pela argila Ti/Zn-Bent em diferentes concentrações iniciais	67
Figura 21. Espectros de absorção e emissão de fluorescência no UV-Vis dos sistemas paraquate-água e paraquate-suspensão(ões) de argila(s).....	67

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados de espaçamento basal das argilas obtidos por meio dos difratogramas de raios-X.....	40
Tabela 2. Resultados de Potencial Zeta, Tamanho Médio de Partícula e Capacidade de Troca Catiônica das argilas.....	42
Tabela 3. Dados de área de superfície das argilas.....	48
Tabela 4. Dados de Temperaturas e perda de massa da decomposição térmica das argilas de acordo com as curvas de TG/DTG.....	51
Tabela 5. Dados de Temperaturas e perda de massa da decomposição térmica do Paraquate adsorvido nas diferentes argilas, de acordo com as curvas de TG/DTG.....	54
Tabela 6. Parametros de Cínética de Pseudo-segunda-ordem para adsorção do Paraquate nas diferentes argilas.....	57
Tabela 7. Parâmetros de adsorção obtidos por meio da Equação de Langmuir.....	62

Lista de Abreviaturas

ads	adsorvido
Al/Fe–Bent	argila bentonita modificada utilizando polihidroxidação de alumínio/ferro
Al/Fe-Cu–Bent	argila bentonita modificada utilizando polihidroxidação de alumínio/ferro dopado com cobre
BC	banda de condução
BET	Braunauer, Emmet e Teller, refere-se a isoterma de e ao método que determina a área de superfície específica de materiais sólidos
BV	banda de valência
CONAMA	sigla do Conselho Nacional de Meio Ambiente
CTC	capacidade de troca catiônica expressa em mili equivalente de carga por 100 gramas de material
DKR	Dubinín-Kaganer-Radushkevitch, refere-se a isoterma de
DRX	difratometria de raios-X
DTG	sigla em inglês para termogravimetria diferencial
EPA	sigla em inglês da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FTIR–ATR	sigla em inglês para espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada
IDA	ingestão diária aceitável, refere-se ao índice de
MEV	microscopia eletrônica de varredura
Na–Bent	argila bentonita trocada com cátions sódio e calcinada
PAN EUROPE	sigla em inglês da organização (não governamental) europeia que investiga os problemas causados por pesticidas perigosos e ações sustentáveis para substituir o uso desses pesticidas
TG	sigla em inglês para termogravimetria
Ti–Bent	argila bentonita modificada utilizando gel de dióxido de titânio (TiO ₂)

Ti/Zn–Bent	argila bentonita modificada utilizando gel dióxido de titânio (TiO ₂) dopado com óxido de zinco (ZnO)
Vis	visível, refere-se a radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa do visível (350-800 nm)
uc	sigla em inglês para célula unitária
UV	ultravioleta, refere-se a radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa do ultravioleta (200-350 nm)

Lista de Símbolos

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	alfa alumina, umas das formas cristalinas da alumina (Al_2O_3)
A	anatase, tipo de cristalização do dióxido de titânio, uma das três formas minerais do material
AM	corante azul de metileno
AM⁺	cátion do azul de metileno (forma monomérica)
(AM⁺)₂	dímero de azul de metileno
(AM⁺)₃	trímero de azul de metileno
AMH²⁺	azul de metileno diprotonado
β (beta)	taxa de aquecimento, refere-se a uma condição de operação da análise térmica
C_i	concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1})
C_{eq}'	concentração de paraquate no sobrenadante após o equilíbrio ser atingido (mg L^{-1}), refere-se aos ensaios de fotodegradação
C_{eq}	concentração de adsorbato em equilíbrio presente no sobrenadante (mg L^{-1})
C_{eq(t)}	concentração de paraquate no sobrenadante no tempo t (mg L^{-1}), refere-se aos ensaios de fotodegradação
Cu Kα	comprimento de onda da radiação da linha espectral K α do cobre, igual a 1,54 Å
Δ_d	variação do espaçamento basal de compostos lamelares
Δ_m	variação de massa, refere-se a análise térmica
d.nm	diâmetro médio de partícula expresso em nanômetros ($\text{nm} = 10^{-9}$ metros)
d₀₀₁	espaçamento basal de compostos lamelares expresso em angstrom (Å = 10^{-10} metros) ou nanômetros
ϵ	coeficiente de absorvidade molar expresso em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
e_{BC}⁻	sítio redutor do fotocatalizador, refere-se a banda de condução com um elétron vindo da banda de valência
h_{BV}⁺	sítio redutor do fotocatalizador, refere-se a banda de valência após ter um elétron promovido para a banda de condução

k₂	constante de velocidade da cinética de pseudo-segunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
K_L	constante de equilíbrio da equação de isoterma de Langmuir (L mg ⁻¹)
kV	kilo Volts
λ	comprimento de onda de radiação eletromagnética, expresso em nanômetros
λ_{máx}	refere-se ao comprimento de onda máximo de radiação eletromagnética absorvida (ou emitida)
m	massa de argila (g)
mA	mili ampere
meq	mili equivalente de carga
mV	mili Volt, refere-se a unidade de medida do Potencial Zeta
MT	montmorilonita
%RAM	porcentagem de razão atômica molar
%Ads	porcentagem de adsorção
PQ	herbicida paraquate (IUPAC: dicloreto de 1,1-dimetil-4,4-bipiridínio)
PQ²⁺	dicátion paraquate (IUPAC: dicátion 1,1-dimetil-4,4-bipiridínio)
Q	quartzo
Q_{eq}	quantidade de adsorbato adsorvido por grama de argila quando o equilíbrio é estabelecido (mg g ⁻¹)
Q_f	quantidade de paraquate fotodegradada (mg L ⁻¹)
Q_{máx}	capacidade de adsorção do adsorvente (mg g ⁻¹), relaciona-se com a concentração de saturação da monocamada
Q_t	Q _t é a quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (mg g ⁻¹)
q_e	quantidade de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente (mg g ⁻¹)
R²	coeficiente de correlação linear
R_L	parâmetro adimensional que indica se o processo de adsorção é favorável ou não
S_{BET}	área de superfície específica determinada com base nas isotermas de Langmuir

S_{Langmuir}	área de superfície específica determinada com base na isothermas de BET
T_f	temperatura final do evento, refere-se a análise térmica
T_i	temperatura inicial do evento, refere-se a análise térmica
T	temperatura, expressa em °C
t	tempo de contato entre adsorbato e adsorvente, expresso em minutos (min)
θ (teta)	ângulo de incidência da radiação eletromagnética com a superfície de um sólido, refere-se as análises de difratometria de raios-X
V	volume da solução (L)

Sumário

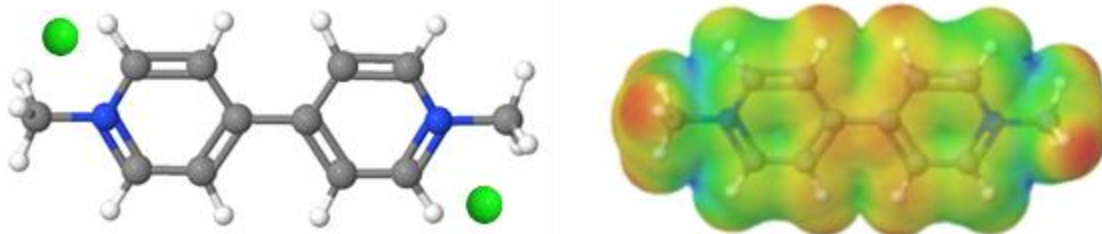
1. Introdução	22
2. Objetivos	30
2.1. <i>Objetivo geral</i>	30
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	30
3. Materiais e Métodos	31
3.1. <i>Reagentes</i>	31
3.2. <i>Preparo dos Adsorventes</i>	31
3.2.1. <i>Troca Catiônica com Sódio (Bentonita sódica)</i>	31
3.2.2. <i>Modificação da Bentonita Sódica com TiO₂ e TiO₂/ZnO</i>	32
3.2.3. <i>Pilarização da Bentonita Sódica com Al₂O₃/Fe₂O₃ e Al₂O₃/Fe₂O₃·CuO</i>	33
3.3. <i>Caracterização estrutural dos Adsorventes</i>	33
3.4. <i>Investigação Térmica dos Adsorventes e dos compósitos Paraquate–Argilas</i>	34
3.5. <i>Ensaio de Adsorção</i>	35
3.5.1. <i>Ensaio de Cinética de Adsorção</i>	35
3.5.2. <i>Ensaio de Equilíbrio de Adsorção</i>	36
3.6. <i>Ensaio de Fotodegradação utilizando radiação UV</i>	36
4. Resultados e Discussão	37
4.1. <i>Caracterização estrutural dos Adsorventes</i>	37
4.2. <i>Investigação Térmica das Argilas e dos compósitos Paraquate–Argilas</i>	48
4.3. <i>Ensaio de Adsorção</i>	54
4.3.1. <i>Cinética de Adsorção</i>	54
4.3.2. <i>Isotermas de Adsorção</i>	57
4.4. <i>Ensaio de Fotodegradação utilizando radiação UV</i>	63
5. Conclusão	68
6. Referências	70
Anexo I	80
Anexo II	81
Anexo III	82
Anexo IV	88

1. Introdução

O paraquate (PQ): Dicloreto de 1,1-dimetil-4,4-bipiridínio (**Figura 1**), é um herbicida da classe química dos bipiridínios, de ação foliar, não seletivo, de ação rápida e de baixo custo, comercializado principalmente como Gramoxone® (Syngenta Ltd., USA) (DINIS-OLIVEIRA et al., 2008; SANTOS; ALVES; MADEIRA, 2011). Este herbicida é empregado em diversas culturas agrícolas, no controle de ervas daninhas ou como agente de secagem (BRITTO, 2012; MARTINS, 2013; ANVISA, 2014) e está entre os agrotóxicos mais utilizados no mundo (HAN et al., 2010).

O PQ é extremamente tóxico (Classe I) para animais e humanos, podendo provocar variados problemas de saúde (BUS; AUST; GIBSON, 1976; SERRA; DOMINGOS; PRATA, 2003; SCHMITT et al., 2006; POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008; LI et al., 2011; MARTINS, 2013), apresentando um índice de ingestão diária aceitável (IDA) de $0,0045 \text{ mg Kg}^{-1}$ (EPA, 2012; ANVISA, 2014). Devido a sua toxicidade seu uso é proibido em países como os da União Europeia, que aprovou essa decisão em 2007 (PAN EUROPE, 2007a; KIM et al., 2009). No entanto, o herbicida ainda é registrado e comercializado em mais de 90 países, desenvolvidos ou em desenvolvimento, com seu uso controlado ou restringido em alguns deles (PAN EUROPE, 2007b; PARAQUAT INFORMATION CENTER, 2013). O Brasil é um dos países consumidores desse produto e um dos maiores consumidores de defensivos agrícolas no mundo, contudo ainda não possui um sistema de informações sobre o uso de agrotóxicos (FARIA, 2012).

Figura 1. Fórmula Estrutural do herbicida paraquate (dicloreto de 1,1-dimetil-4,4-bipiridínio) e modelo de superfície eletrostática do dicátion paraquate (PQ^{2+}). Figuras elaboradas com auxílio dos *Softwares Avogadro e J mol.*



Fonte: Autoria própria.

Existem controvérsias sobre a segurança ambiental a respeito do uso do paraquate, contudo o composto é considerado potencialmente perigoso por causa do

seu uso extensivo, persistência no ambiente e de suas propriedades físico-químicas, como baixa pressão de vapor (não mensurável: 0 m Pa) e alta solubilidade em água (620 g L^{-1}) (HALFON et al., 1996; DINIS-OLIVEIRA et al., 2008; AZEJEL et al., 2009). A persistência do herbicida no ambiente deve-se a forte adsorção do seu cátion, o dication paraquate (PQ^{2+}), pelos argilominerais do solo, o que causa a desativação do composto, diminuindo sua disponibilidade à biodegradação e à fotólise (ROBERTS; DYSON e LANE, 2002; BROMILOW, 2004; TYSZCZUK-ROTKO; BĘCZKOWSKA; NOSAL-WIERCIŃSKA, 2014). Seu tempo de meia vida no ambiente varia de acordo com a concentração de aplicação e com os componentes do meio (AMONDHAM et al., 2006), com a degradação ocorrendo mais rapidamente na presença de água e sedimento, do que somente em água, que por sua vez é mais rápido que no solo (FERNÁNDEZ; IBÁÑEZ; PICÓ, 1998; TURNER, 2002; AMONDHAM et al., 2006).

O fato do paraquate ser fortemente adsorvido pelos argilominerais do solo faz com que o risco de contaminação de corpos aquáticos diminua (ROBERTS; DYSON e LANE, 2002), porém, o herbicida é frequentemente encontrado em ambientes aquáticos (FERNÁNDEZ; IBÁÑEZ; PICÓ, 1998; AMONDHAM et al., 2006; BRITTO et al., 2012). O aporte pode ocorrer no momento da aplicação, por lixiviação do solo, derramamento acidental ou pelo descarte incorreto de embalagens ou de efluentes das indústrias que o produzem (FERNÁNDEZ; IBÁÑEZ; PICÓ, 1998; TSAI; LAI; HSIEN, 2003; AMONDHAM et al., 2006; DHAOUADI; ADHOUM, 2010; SANTOS; ALVES; MADEIRA, 2011; GARCIA et al., 2013).

Considerando que os tratamentos convencionais de água e efluentes não são eficientes na remoção de substâncias persistentes (DE LEÓN et al., 2008; ZHANG et al., 2010), o herbicida torna-se passível de atingir a população pela contaminação da água de abastecimento (DHAOUADI; ADHOUM, 2010). O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável no Brasil por classificar os corpos d'água e estabelecer padrões e condições de lançamento de efluentes, não prevê nenhuma resolução que estabeleça um nível máximo aceitável do PQ^{2+} em água (CONAMA, 2005), que é estabelecido como $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (EPA, 2012).

Alguns métodos como a adsorção em fase líquida e a fotocatalise heterogênea mostram-se como alternativas aos métodos convencionais de tratamentos, e até mesmo tem condições de atuar como uma operação unitária desses processos (tratamentos terciários) (WONG et al., 2004; WANG; HUNG;

SHAMMAS, 2006). Neste contexto, busca-se desenvolver e aperfeiçoar tecnologias sustentáveis e eficientes para aplicação em tratamento de efluentes líquidos e em tratamento de água que apresentem compostos persistentes como o paraquate (ESPLUGAS et al., 2002). Um dos desafios nesta área está no desenvolvimento de matrizes sólidas que respondam com eficiência a essas necessidades (WANG et al., 2013), como as argilas e argilas modificadas, que são materiais microestruturados e recebem atenção pelas suas propriedades físico-químicas (FENG et al., 2004).

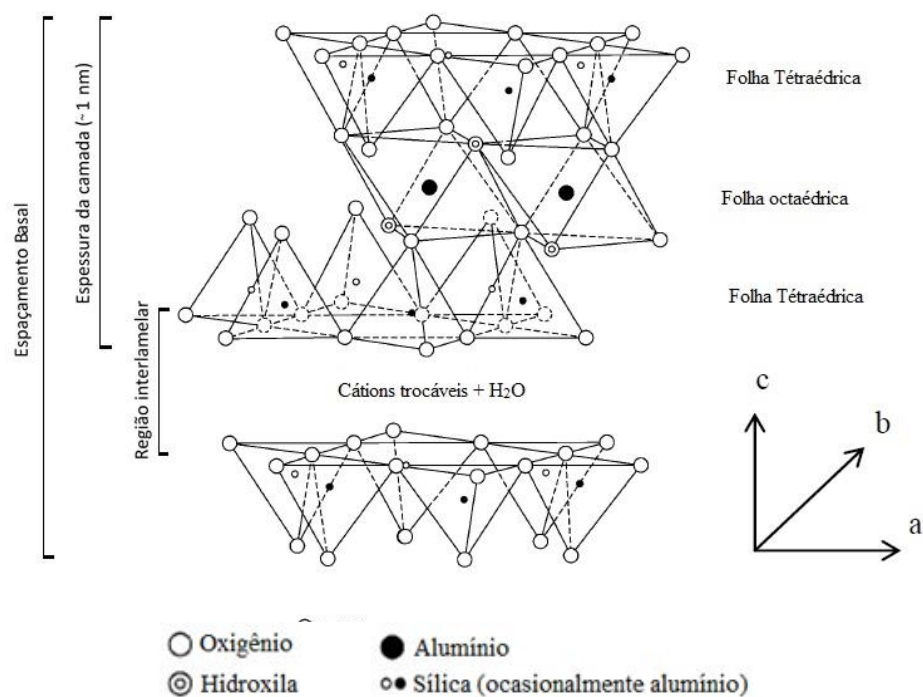
Como adsorventes, as argilas apresentam vantagens frente a materiais como o carvão ativo, pois são abundantes na natureza, e apresentam compatibilidade ambiental, baixa toxicidade e baixo custo (VIMONSES et al., 2009). Além disso, as propriedades de algumas argilas permitem sua modificação estrutural e fazem dela um excelente suporte de espécies químicas que podem melhorar sua capacidade adsorptiva, além de conferir propriedades fotocatalíticas ao material (DAMARDJI et al., 2009; GALEANO; GIL; VICENTE, 2010; CATRINESCU et al., 2012; CHEN et al., 2012; XU et al., 2013; YANG et al., 2013).

A bentonita, argila utilizada nesse trabalho, pertence à classe das esmectitas dioctaédricas e é composta essencialmente pelo argilomineral montmorilonita. Este argilomineral, um aluminossilicato lamelar, é composto por nanoestruturas do tipo 2:1, formadas pela junção de duas folhas tetraédricas de sílica ligadas a uma folha octaédrica de alumínio, localizada no centro (estrutura T-O-T). Essas estruturas se estendem no plano espacial ao longo dos eixos a, b e c como mostrado na **Figura 2**. A substituição isomórfica dos átomos de silício do tetraedro por átomos trivalentes (Ex.: Al^{3+} ou Fe^{3+}) ou a dos átomos de alumínio do octaedro por átomos bivalentes (Ex.: Mg^{+2} ou Fe^{2+}), promove um déficit de carga ($-0,8 \text{ uc}^{-1}$) que é balanceada por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, geralmente sódio ou cálcio, envolvidos por uma camada de hidratação, que encontram-se adsorvidos entre as lamelas da argila e são denominados de cátions trocáveis. A bentonita balanceada por sódio é denominada bentonita sódica e a balanceada por cálcio é denominada bentonita cálcica (MURRAY, 2007; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

O argilomineral montmorilonita é responsável pelas principais características dessa argila, como expansão em água, área de superfície, capacidade adsorptiva e de troca de cátions (MURRAY, 2007). Essas propriedades fazem dessa argila um excelente adsorvente de compostos orgânicos como o paraquate. Draoui e Denoyel (1999) relataram uma adsorção máxima de 123 mg g^{-1} da argila bentonita

frente ao paraquate. Seki e Yurdakoç (2005) utilizaram uma argila bentonita da Turquia e fizeram a intercalação com diferentes surfactantes, obtendo como melhor rendimento 49,89 mg g⁻¹ de adsorção máxima frente ao herbicida. Azejjel et al. (2009) utilizaram uma argila bentonita do Marrocos e também fizeram a intercalação com diferentes surfactantes, obtendo uma porcentagem de remoção do herbicida em torno de 69-100% com a concentração inicial do paraquate igual a 0,5 mg L⁻¹. Recentemente Ait Sidhoum et al. (2013), utilizando uma bentonita da Argélia, obtiveram valores de adsorção máxima em torno de 100 mg g⁻¹. Contudo, não é relatado na literatura trabalhos que utilizam a bentonita modificada com óxidos metálicos, para aplicação como matrizes adsorventes ou fotocatalíticas do paraquate.

Figura 2. Estrutura de uma argila esmectita (montmorilonita).



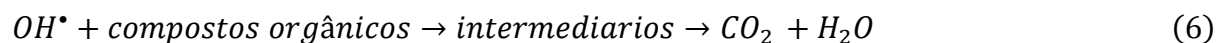
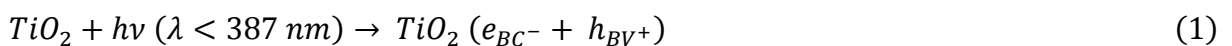
Fonte: Adaptado de MURRAY, 2007.

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como estrutura, composição química e propriedades físico-químicas tanto do adsorvente quanto do adsorbato, como também do pH e temperatura do meio (SOARES, 2004). O entendimento do processo de adsorção é importante para determinação da viabilidade da aplicação de uma matriz adsorvente em um processo de separação, bem como na

aplicação do material em catalise heterogênea (COELHO, 2006), como constatado por Li, et al (2013) que relataram que a capacidade de fotodegradação de uma hematita suportado em materiais lamelares, frente ao corante laranja II, é linearmente proporcional a quantidade de substrato adsorvido.

Além da utilização como adsorventes, as argilas modificadas vêm, ao longo dos últimos anos, sendo alvo de estudos em fotocatalise heterogênea e processos foto-fenton heterogêneo aplicados a fotodegradação de compostos orgânicos persistentes.

A fotocatalise heterogênea, é um processo oxidativo avançado, que se baseia na geração de radicais hidroxila (OH^\bullet), que são gerados na superfície dos semicondutores e são os principais responsáveis por degradarem os compostos orgânicos. Quando a superfície do semicondutor é irradiada por radiação eletromagnética, com energia suficiente para promover o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), cria-se um par elétron/vacância (buraco), e_{BC^-}/h_{BV^+} . A BC atua como um sítio redutor e a BV como um sítio oxidante. Estes sítios geram, a partir de água e oxigênio adsorvidos na superfície, espécies reativas de oxigênio como o radical hidroxila e o superóxido (MARCONE et al., 2012). As **Equações de 1-6** mostram as reações de formação desses radicais a partir do dióxido de titânio (VALENTE et al., 2005; KLÁN; WIRZ, 2009; AHMED et al., 2011)

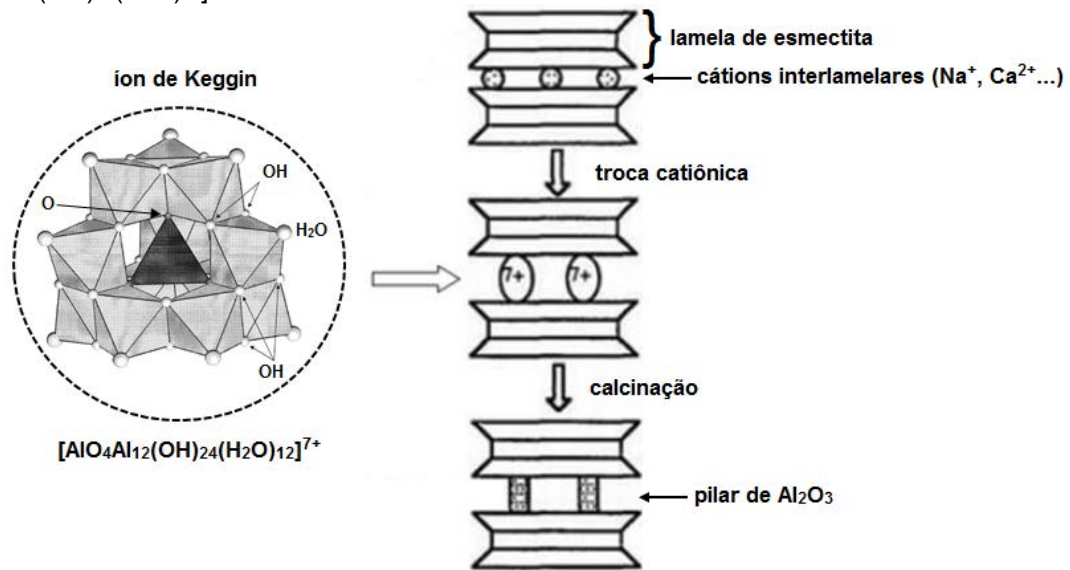


Assim como a fotocatalise heterogênea, os processos foto-fenton homogêneos, também atuam na oxidação catalítica de compostos orgânicos por meio da formação de radicais hidroxilas. Neste caso esses radicais são gerados a partir da fotólise do íon Fe^{3+} , que é reduzido a Fe^{2+} pela transferência de elétrons iniciada pela radiação eletromagnética (**Equações 7 e 8**) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).



Atualmente, novos materiais a partir de argilas modificadas com semicondutores encontram-se relatados na literatura (NIKOLOPOULOU et al., 2009; MANOVA et al., 2010; BANKOVIĆ et al., 2013; YANG et al., 2013). A incorporação de semicondutores como TiO_2 e Fe_2O_3 na estrutura da argila conferem propriedades catalíticas ao material. Dentre os métodos de modificação, a intercalação e a pilarização são as mais comuns. A intercalação consiste na inserção de espécies químicas na região interlamelar da argila, promovendo um aumento no espaçamento basal do material preservando a estrutura em camadas da argila (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008). A pilarização consiste na troca dos cátions presentes na região interlamelar da argila por polihidroxicações que, quando calcinados, formam óxidos metálicos que funcionam como pilares entre suas lamelas (**Figura 3**). Os pilares por sua vez aumentam o espaçamento interlamelar da argila, mantêm suas lamelas fixas, conferindo porosidade, estabilidade térmica e hidrotérmica ao material (PERGHER; CORMA; FORNES, 1999; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; GALEANO; GIL; VICENTE, 2010; LI; LI; SUZUKI, 2013). O polihidroxicação $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, conhecido como íon de Keggin, é o agente pilarizante mais comumente utilizado, podendo ser dopado com íons Fe^{3+} que substituem isomorficamente, de maneira estável, o Al^{3+} na estrutura do polihidroxicação (ACEMANA; LAHAV; YARIV, 1999; GALEANO; GIL; VICENTE, 2010; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010). A dopagem desses materiais, tem sido de grande interesse, com o intuito de deslocar a banda de absorção de radiação eletromagnética para próximo do visível, permitindo a utilização da luz solar nos processos de fotodegradação (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; AHMED et al., 2011).

Figura 3. Esquema da pilarização de uma esmectita (montmorilonita) utilizando o íon de Keggin $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.



Fonte: Adaptado de: Loring et al., 2004; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009.

Estudos sobre processos foto-fenton heterogêneo mostram o uso das argilas pilarizadas com Al/Fe, como catalisadores eficientes na fotodegradação de compostos orgânicos. Esses catalisadores apresentam vantagens como estabilidade do Fe^{3+} na reação, associada a baixa lixiviação dessa espécie para o meio e a possibilidade de se trabalhar em valores de pH próximo a neutralidade (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010). Normalmente nos processos foto-fenton utiliza-se o H_2O_2 como oxidante, gerando um sistema cíclico (**Equações 8 e 9**) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010). Contudo, De León et al. (2008) relataram que os radicais hidroxila podem ser gerados diretamente na superfície do catalisador, pela fotorredução de Fe^{3+} e este é reoxidado pelo O_2 , como mostrado na **Equação 10**.



O interesse no desenvolvimento desses materiais é devido a facilidade na recuperação do catalisador, além disso, esses materiais exibem um efeito sinérgico que combina a propriedade adsorvente da argila com a fotocatalítica dos catalisadores (YANG et al., 2013).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Fotoquímica está a cerca de quinze anos desenvolvendo estudos físico-químicos, fotoquímicos e fotofísicos em sistemas microheterogêneos, constituídos por argilas e argilas intercaladas com surfactantes e polímeros. Nos últimos anos, o grupo vem trabalhando também com o desenvolvimento de hidrogéis, com sistemas constituídos por argilas intercaladas com 8-Hidroxiquinolina e modificadas com óxidos metálicos. Além desses materiais, o grupo passou a investigar as propriedades adsorptivas da biomassa de cana de açúcar.

Inicialmente os estudos estavam focados em métodos de purificação e modificação de argilas objetivando melhorar e conferir características físico-químicas ao material. Assim como, na utilização de sondas fotoquímicas para caracterização dos microambientes desses materiais, antes e após modificação estrutural, por meio de técnicas espectrofotométricas, como: espectrometria de UV-Vis e emissão de fluorescência. Posteriormente, o grupo passou a empregar argilas e argilas modificadas na remoção de poluentes ambientais de sistemas aquosos pelo processo de adsorção.

Os principais objetivos dos trabalhos envolvem a investigação e desenvolvimento de materiais com potencial para aplicação como matrizes adsorventes na remoção de contaminantes, orgânicos e inorgânicos. O grupo já desenvolveu trabalhos investigando a remoção de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno – BTX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como antraceno, corantes têxteis como azul de metileno e índigo carmim, herbicida como paraquate, fármacos como diclofenaco e oxitetraciclina, cátions de metais potencialmente tóxicos como chumbo(II) e cádmio(II), etc. Nesses estudos físico-químicos, são empregados modelos matemáticos de cinética e equilíbrio de adsorção aos dados experimentais, o que possibilita a determinação de parâmetros de adsorção e a elucidação dos mecanismos de interação dos contaminantes com a superfície dos materiais, em fase aquosa.

No presente estudo realizou-se a purificação da argila bentonita e modificou-se sua estrutura utilizando géis de TiO_2 e TiO_2 dopado com ZnO como agente de modificação. A argila bentonita foi modificada também pela pilarização com óxidos mistos de Al/Fe e Al/Fe dopado com Cu. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida de área de superfície específica pelo método BET, análise térmica

(TG/DTG), determinação do potencial Zeta e tamanho médio de partícula. Utilizou-se também o corante azul de metileno como sonda fotoquímica para caracterização complementar da estrutura das argilas. Aplicou-se os materiais obtidos na remoção do herbicida paraquate em meio aquoso, por adsorção e fotodegradação utilizando radiação UV artificial (λ máximo de emissão em 254 e 365 nm (TEIXEIRA; CANELA, 2007)). O diferencial do trabalho está no método de síntese das argilas intercaladas com TiO_2 e TiO_2/ZnO e nos resultados obtidos na caracterização estrutural das argilas modificadas utilizando os polihidroxidations de Al/Fe e de Al/Fe-Cu.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho das argilas modificadas com óxidos metálicos, como matrizes adsorptivas e fotocatalíticas frente ao herbicida paraquate, em comparação com a bentonita não modificada.

2.2. Objetivos específicos

- Modificar a estrutura da argila bentonita por duas rotas de síntese diferentes: a) por meio de um método proposto por nós, onde utiliza-se géis de TiO_2 e TiO_2 dopado com ZnO ; b) por meio da pilarização da argila utilizando polihidroxidations de Al/Fe e de Al/Fe dopado com cobre;
- Caracterizar a argila bentonita e as argilas modificadas, utilizando as técnicas convencionais e complementar a caracterização por meio de estudos fotoquímicos utilizando o corante azul de metileno como sonda;
- Determinar os parâmetros físico-químicos e avaliar os mecanismos da interação do herbicida paraquate com a argila bentonita, antes e após modificações, aplicando modelos matemáticos de cinética e equilíbrio de adsorção aos dados experimentais;
- Investigar as propriedades fotocatalíticas dos materiais frente ao herbicida paraquate, utilizando radiação UV artificial como fonte de radiação incidente, sem alterar as condições do meio reacional utilizadas nos estudos de adsorção.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

O material de partida foi a argila Bentonita (Sigma-Aldrich), de fórmula estrutural mínima $H_2Al_2O_6Si$. Utilizou-se o íon sódio como cátion de compensação, a partir do cloreto de sódio (NaCl) da Merck.

Na síntese das argilas modificadas utilizou-se dióxido de titânio (TiO_2) P-25 da Degussa, óxido de zinco (ZnO) da Sigma-Aldrich, cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6 H_2O$) da Dinâmica, nitrato de ferro(III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) da Ecibra, cloreto de cobre(II) dihidratado ($CuCl_2 \cdot 2 H_2O$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (m/m) e hidróxido de amônio (NH_4OH) 28-30% (m/v), obtidos da Merck, e hidróxido de sódio (NaOH) da Dinâmica.

Cloreto de Amônio (NH_4Cl) da Synth e corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3 H_2O$) da Riedel-de Haën foram utilizados em etapas de caracterização das argilas.

O composto orgânico utilizado nos estudos de adsorção foi o dicloreto de metil viologênio - paraquate ($C_{12}H_{14}Cl_2N_2$) da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados são de pureza analítica.

3.2. Preparo dos Adsorventes

3.2.1. Troca Catiônica com Sódio (Bentonita sódica)

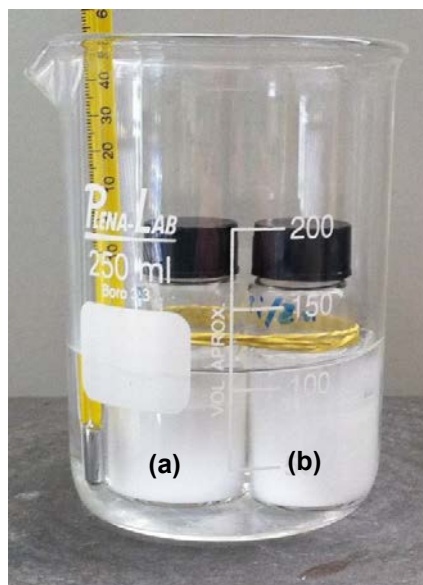
A argila Bentonita foi suspensa em água deionizada (2% m/v) e tratada com NaCl em quantidade acima da capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas do tipo montmorilonita (40 a 150 meq $100g^{-1}$ de argila (NEUMANN, 2000; MURRAY, 2007)). O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente e em repouso por 3 dias. Posteriormente, a Bentonita trocada com sódio foi centrifugada e a fração mais leve do material foi separada, dialisada (membrana de 12 KDa) até teste negativo de cloreto (Cl^-), determinado por nitrato de prata ($AgNO_3$), e seca em estufa a $80^\circ C$. Uma porção do material obtido foi calcinada em mufla a $450^\circ C$ por 2 horas, chamada aqui de Na-Bent e utilizada como material de referência. A porção remanescente foi dividida e modificada como descrito a seguir.

3.2.2. Modificação da Bentonita Sódica com TiO_2 e TiO_2/ZnO

Inicialmente preparou-se uma suspensão aquosa de bentonita sódica (2% m/v), sob agitação magnética durante 24 horas à temperatura ambiente. O preparo do agente de modificação consistiu na síntese de um gel de TiO_2 como descrito por Cervantes, Zaia e Santana (2009), com modificações. Em um frasco de 10 mL com tampa preparou-se uma suspensão do semicondutor (2,5 % m/v), adicionou-se 10 gotas de H_2O_2 e 10 gotas de NH_4OH . O sistema foi mantido sob agitação magnética por 2 horas em banho maria à 55 ± 5 °C. Dois géis foram sintetizados por essa rota, contudo um foi dopado com ZnO na proporção estequiométrica Zn:Ti igual 0,02 (**Figura 4**).

Em cada série, o gel foi adicionado a suspensão de argila após atingir a temperatura ambiente, em uma proporção $TiO_2/Argila = 1:20$ (m/m de substância seca). Os sistemas foram mantidos sob agitação magnética por 30 minutos, no ultrassom por 1 hora e novamente sob agitação por 12 horas. As suspensões resultantes foram congeladas e liofilizadas. As argilas foram então calcinadas em mufla à 450 °C por 2 horas e são aqui chamadas de Ti-Bent, Ti/Zn-Bent.

Figura 4. Sistema utilizado na síntese dos géis de TiO_2 , em banho maria a 55 ± 5 °C. Em **a**) somente TiO_2 ; em **b**) TiO_2 dopado com ZnO.



Fonte: Autoria própria.

3.2.3. Pilarização da Bentonita Sódica com Al_2O_3/Fe_2O_3 e $Al_2O_3/Fe_2O_3.CuO$

As argilas pilarizadas foram sintetizadas como descrito por Barrault et al., (2000) e por Galeano, Gil e Vicente (2010), com modificações. Inicialmente foram preparadas duas soluções pilarizantes, ambas contendo $[Al+Fe] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e porcentagem de razão atômica molar (%RAM) entre Fe e Al igual a 3%, calculada a partir da **Equação 12**. Uma delas foi dopada com Cu, adicionando-se $CuCl_2$ na proporção estequiométrica Cu:Fe igual a 0,02. As soluções foram homogeneizadas e aquecidas à $70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida adicionou-se lentamente uma solução $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH até atingir uma relação $[OH]/[Al+M] = 2,0$ ($M = Fe$ ou $(Fe+Cu)$), na mesma temperatura, sob agitação magnética por 3 horas, e mantidas em repouso com tempo de envelhecimento de 24 horas. Após este período as soluções pilarizantes foram adicionadas às suspensões aquosas de bentonita. A adição teve vazão controlada de $\approx 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ até atingir $20,0 \times 10^{-3}$ equivalente de carga de $(Al+M)$ por grama de argila seca. As argilas foram mantidas em repouso por 3 dias, lavadas durante esse período, congeladas e liofilizadas. Posteriormente foram calcinadas em mufla a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e são aqui chamados de Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent.

$$\%RAM = \frac{(\text{mol de Fe})}{(\text{mol de Al} + \text{mol de Fe})} \cdot 100 \quad (12)$$

onde o “mol” dos metais corresponde a quantidade total na solução final, adicionada a suspensão de argila.

3.3. Caracterização estrutural dos Adsorventes

Para obtenção dos padrões de difração de raios-X das argilas Na-, Ti-, Ti/Zn-, Al/Fe- e Al/Fe.Cu-Bent foi utilizado aparelho Mini Flex II X-Ray Diffractometer – Rigaku®, trabalhando a 30,00 kV e 15,00 mA como condições de operação, com radiação incidente $Cu K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$, com ângulo de varredura de 2θ de $3,00\text{--}60,00^\circ$ e incremento de $0,02^\circ$.

Para caracterização das ligações químicas estruturais das argilas utilizou-se espectrofotometria no infra vermelho, realizada em espectrofotômetro de infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) modelo FT-IR Spectrum

Two – UART Two – Perkin Elmer[®], de 4000 a 400 cm^{-1} , com pressão de 98% sob o material.

O potencial zeta das argilas, foram determinados no equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK). As medidas foram feitas em suspensão aquosa de concentração 0,1 g L^{-1} , utilizando uma cela de polipropileno específica. O tamanho médio de partícula foi determinado por espalhamento de luz laser He-Ne (633 nm), no mesmo equipamento.

A CTC dos materiais foi determinada saturando as argilas com NH_4Cl em meio aquoso, com tempo de contato de 24 horas. Posteriormente foram centrifugadas, lavadas até eliminação do excesso de NH_4Cl e secas em estufa à 80 °C. A quantidade de íons amônio retidos foi então determinada com ajuda de um mini sistema de Kjeldhal com capacidade de recuperação de gás amônia (NH_3) de 97,6%.

A morfologia e microestrutura das argilas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Microscópio eletrônico JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE (Jeol Ltd., Japan), operado a 10kV, acoplado a um microanalisador NORAN.

A área de superfície específica das argilas foi determinada por adsorção de $\text{N}_2(\text{g})$, a -196 °C (temperatura de nitrogênio líquido), em aparelho GEMINI VII 2390p – Micrometrics[®], acoplado a um microcomputador. As amostras foram previamente degaseificadas com gás He, a 150 °C por 1 hora. As medidas são fornecidas com base nas isotermas de adsorção de BET e Langmuir.

Como caracterização complementar, realizou-se um estudo temporal do comportamento espectral, da sonda fotoquímica azul de metileno (AM) em suspensão aquosa das diferentes argilas. Por meio da variação do comportamento espectrofotométrico do corante é possível avaliar características físico-químicas dos microambientes dos materiais microestruturados. Os sistemas AM-argila foram preparados em cubetas de poliestireno, com concentração de argila 0,1 g L^{-1} e de AM $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e analisados em Espectrofotômetro Cary 1E em um intervalo de tempo entre 0 – 2880 min, na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm.

3.4. Investigação Térmica dos Materiais e dos compósitos Paraquate–Argila(s)

A investigação térmica foi realizada para estudar o comportamento e estabilidade térmica das argilas. As curvas de TG/DTG foram obtidas submetendo

aproximadamente 5,00 mg do adsorvente a um gradiente de temperatura entre 25 e 785 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético (50 mL min⁻¹), no equipamento TA Instruments SDT 2960.

Investigou-se também o comportamento térmico de amostras contendo herbicida adsorvido. As amostras foram preparadas suspendendo 0,1 g de argila em 100 mL de água e adicionando-se 15,1 mg de Paraquate (concentrações equivalentes as utilizadas nos estudos de cinética de adsorção). Os sistemas foram mantidos sob agitação magnética por 24 horas, as amostras foram centrifugadas, lavadas, secas em estufa a 60 °C e submetidas aos ensaios de termoanálise, sob as mesmas condições descritas anteriormente.

3.5. Ensaios de Adsorção

3.5.1. Ensaios de Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados em condições isotérmicas a 25±1 °C, na ausência de luz, variando o tempo de contato adsorvente-adsorbato entre 2,5–120 minutos. Para cada argila preparou-se suspensões aquosas de concentração 0,1 g L⁻¹, sob agitação magnética durante 24 horas, para obter-se uma suspensão estável. A suspensão foi transferida em volumes de 10 mL para frascos de vidro com tampa. Adicionou-se a cada frasco 300 µL de uma solução aquosa de paraquate de concentração 2,00x10⁻³ mol L⁻¹, obtendo concentração de herbicida igual a 5,82x10⁻⁵ mol L⁻¹. As amostras retiradas em função do tempo foram centrifugadas e os sobrenadantes foram analisados em espectrofotômetro de UV-Vis, modelo Cary – 1E, e comparados com a curva analítica previamente construída (**Anexo I**: [PQ²⁺] entre 9,99x10⁻⁶ – 9,52x10⁻⁵ mol L⁻¹; λ_{máx} = 257 nm; ε = 20,47x10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ e R² = 0,999). A concentração do herbicida adsorvido foi calculada pela **Equação 13** e a porcentagem de adsorção (%Ads) foi calculada pela **Equação 14**.

$$q_e = \frac{(C_i - C_{eq})}{m} \cdot V \quad (13)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g⁻¹) no equilíbrio, C_i é a concentração inicial de adsorbato (mg L⁻¹), C_{eq} é a concentração em equilíbrio presente no sobrenadante (mg L⁻¹), m é a massa de argila (g) e V é o volume da solução (L).

$$\%Ads = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \cdot 100 \quad (14)$$

Os experimentos foram realizados em triplicata e aplicou-se aos resultados experimentais as equações de cinética de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem (HO; MCKAY, 1998, 1999; SARI et al., 2007).

3.5.2. Ensaios de Equilíbrio de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em condições isotérmicas, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, na ausência de luz. Para cada argila preparou-se uma suspensão aquosa de concentração $0,1 \text{ g L}^{-1}$, nas mesmas condições descritas no item 3.5.1. A suspensão foi transferida em volumes de 10 mL para frascos de vidro com tampa. Adicionou-se aos frascos microvolumes da solução estoque de paraquate, variando a concentração final entre $5,82 \times 10^{-5}$ – $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os sistemas foram mantidos sob agitação constante por 24 horas e após esse período as amostras foram centrifugadas. Posteriormente os sobrenadantes foram analisados por espectrofotômetro de UV-VIS e os dados foram dispostos graficamente obtendo-se as isotermas de adsorção. Os experimentos foram realizados em quintuplicata e aplicou-se aos dados experimentais as equações linearizadas dos modelos teóricos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, DKR e Temkin (WONG et al., 2004; AL-ANBER; AL-ANBER, 2008; AZEJJEL et al., 2009; EL-BAYAA; BADAWEY; ALKHALIK, 2009; FERNÁNDEZ-NAVA et al., 2010; MOURA et al., 2011; LIN et al., 2015).

3.6. Ensaios de Fotodegradação Utilizando Radiação UV

Os ensaios de fotodegradação foram realizados a temperatura ambiente, no pH natural das suspensões de argila (pH entre 6,53 e 7,04, **Anexo II**), utilizando o sistema para fotocatalise apresentado na **Figura 5**. Para cada argila preparou-se uma suspensão aquosa de concentração $0,1 \text{ g L}^{-1}$, sob as mesmas condições descritas no item 3.5.1. A suspensão foi transferida para béqueres de borosilicato de 50 mL onde adicionou-se solução estoque de paraquate obtendo uma concentração final equivalente a $5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Cada sistema foi mantido sob agitação magnética, na

ausência de luz, até atingir o equilíbrio de adsorção, cujo o tempo foi previamente determinado nos estudos de cinética. Após esse período, as amostras foram expostas a radiação UV, emitida por uma lâmpada germicida da marca Ecolume de 15W (λ máximo de emissão em 254 e 365 nm (TEIXEIRA; CANELA, 2007)). O tempo de exposição variou de 30 a 240 min. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e os sobrenadantes foram analisados em espectrofotômetro UV-Vis e comparadas com a curva analítica previamente construída.

Para a argila modificada que apresentou melhor rendimento de adsorção, além do estudo realizado com concentração de PQ^{2+} equivalente a $5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, realizou-se também um experimento utilizando concentração de paraquate equivalente a $4,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, afim de avaliar o efeito da concentração de herbicida na cinética de fotodegradação. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 5. Caixa para fotocatalise utilizada nos estudos de fotodegradação do herbicida paraquate. Radiação UV, emitida por uma lâmpada germicida da marca Ecolume de de 15W (λ máximo de emissão em 254 e 365 nm). O sistema idealizado e confeccionado pelo Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti, do Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMatSus), do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA) da Unesp – S. J. do Rio Preto.



Fonte: Autoria própria.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização estrutural dos Adsorventes

Os difratogramas de raios-X das argilas Na-, Ti-, Ti/Zn-, Al/Fe- e Al/Fe.Cu-Bent são apresentados na **Figura 6** e os respectivos dados de espaçamento basal (d_{001}) são mostrados na **Tabela 1**. Nota-se para argila Na-Bent que a única

impureza remanescente após o fracionamento foi o quartzo, com picos característicos em $2\theta = 20^\circ$, 27° e 48° (TABAK et al., 2006; WALLIS et al., 2007; BANKOVIĆ et al., 2013). Seu $d_{001} = 9,75 \text{ \AA}$ é consequência da retirada de água de hidratação, coordenada ao cátion trocável na região interlamelar, durante a etapa de calcinação. O valor encontrado na literatura é em torno de $12,8 \text{ \AA}$, quando a argila não é calcinada (ROSSETTO et al., 2009).

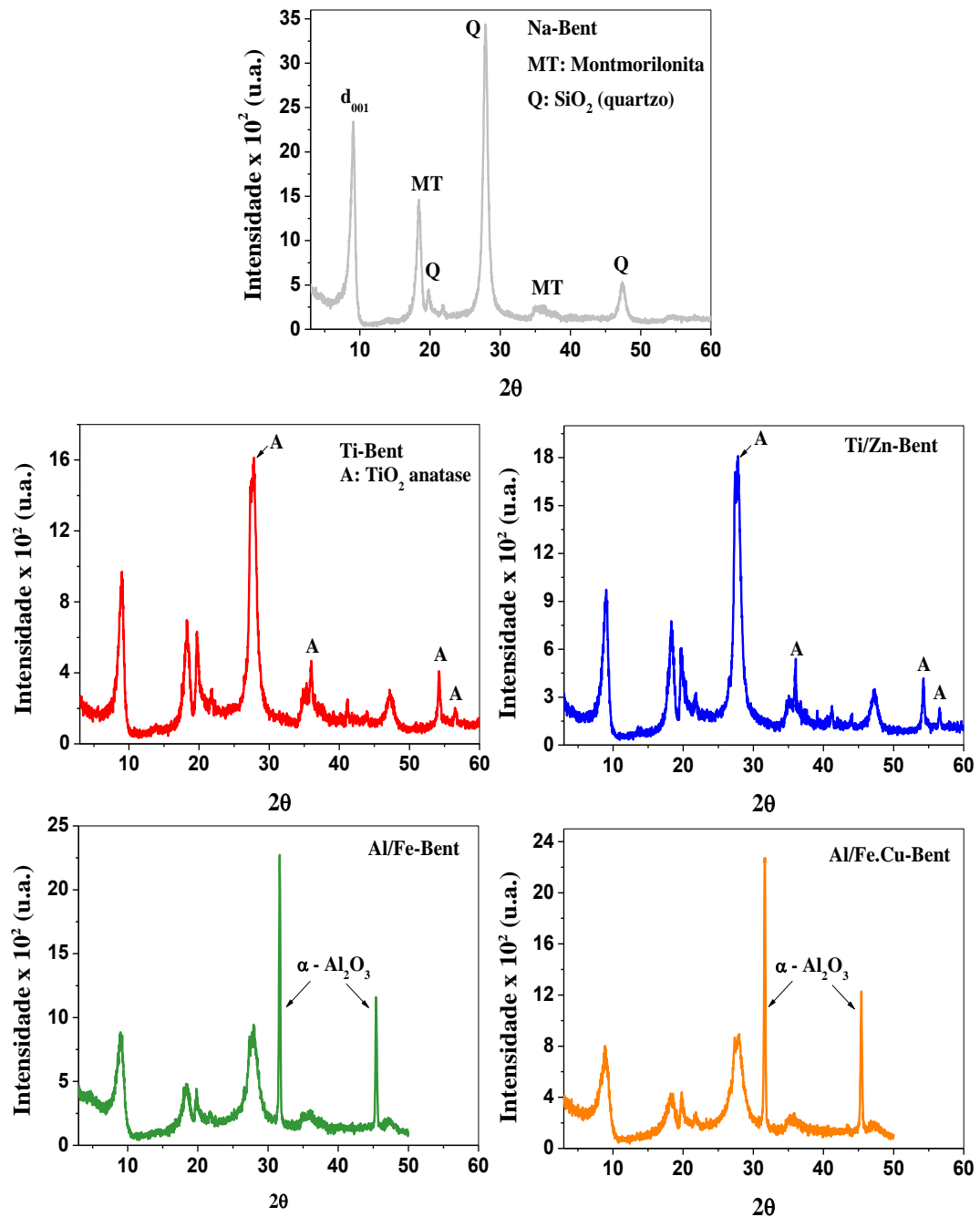
Para as argilas modificadas, verifica-se que as etapas de síntese não provocam um aumento significativo no d_{001} da argila. Em relação as argilas contendo Al/Fe, o fenômeno não corrobora com os resultados encontrados na literatura (BARRAULT et al., 2000; GALEANO; GIL; VICENTE, 2010). Em estudos prévios, onde realizou-se a pilarização da bentonita com polihidroxicações de Al e Al/Fe pelo mesmo método, no entanto não empregando a etapa de liofilização mas sim centrifugando as amostras e secando a argila em estufa, observou-se um aumento significativo no espaçamento basal da argila (**Tabela 1**). Baseado nesses resultados, considerando que as moléculas de água cristalizam e sublimam durante o processo de liofilização e que o íon de Keggin apresenta moléculas de água coordenadas em sua estrutura, pressupomos que o polihidroxicação é destruído durante a etapa de liofilização, restando ao final apenas espécies de $\text{Al}_x\text{OH}_y/\text{Fe}_x\text{OH}_y$ que formam pilares de menor tamanho durante a calcinação. O fenômeno pode ser dependente da quantidade de água presente no meio, visto que Vreysen e Maes (2006) intercalaram o polihidroxicação de Al em uma argila bentonita do Wyoming e após retirar o excesso de água do sistema por centrifugação, liofilizaram o material, no entanto os autores não observaram resultados semelhantes.

Pode-se observar por meio dos difratogramas que as argilas modificadas possuem estruturas diferentes, em comparação a argila não modificada. A cristalinidade dos materiais diminui com as modificações, constatado pela diminuição na intensidade dos picos correspondentes ao d_{001} (2θ entre 3° e 10°), ao pico da montmorilonita em $2\theta = 18^\circ$ e ao pico do quartzo em $2\theta = 28^\circ$, indicio de que o processo provocou a desorganização da estrutura em camadas das argilas (TABAK et al., 2006; CHEN et al., 2009, 2012; SHEN; MA; YAO, 2012; BANKOVIĆ et al., 2013).

Nos difratogramas da argila Ti–Bent somente a forma anatase do TiO_2 é observado, apresentando picos característicos em $2\theta = 28^\circ$, 36° , 54° e 56° (CHEN et al., 2012; YANG et al., 2013). O mesmo ocorre para a argila Ti/Zn–Bent indicando que a inserção do dopante não modifica a estrutura cristalina do semiconductor (FENG et

al., 2004). Os difratogramas da Al/Fe- e Al/Fe.Cu-Bent mostram que os materiais possuem espécies químicas incorporadas na estrutura da argila, diferentes das que são relatadas na literatura, indicadas pelos picos em $2\theta = 32^\circ$ e 45° que correspondem a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BOURBIA et al., 2012), constatando que obtivemos novos materiais.

Figura 6. Difratogramas de raios-X das argilas Na-Bent, Ti-Bent, Ti/Zn-Bent, Al/Fe-Bent Al/Fe.Cu-Bent, após serem calcinadas a 450°C por 2 horas. Condições de operação: 30,00 kV e 15,00 mA, radiação Cu K α = 1,54 Å e incremento de $0,02^\circ$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1. Dados de espaçamento basal das argilas obtidos por meio dos difratogramas de raios-X^(a).

Argila	2 θ	d ₀₀₁ (Å)	Δd (Å)
Na-Bent	9,07	9,75	--
Ti-Bent	9,00	9,83	0,08
Ti/Zn-Bent	9,00	9,83	0,08
Al/Fe-Bent	8,98	9,85	0,10
Al/Fe.Cu-Bent	8,88	9,96	0,21
Al-Bent*	4,87 e 6,12	18,12 e 14,42	8,55 e 4,85
Al/Fe-Bent(2)*	4,14 e 7,37	21,34 e 11,97	11,77 e 2,4

(a) Condições de operação: 30,00 kV e 15,00 mA, radiação Cu K α = 1,54 Å e incremento de 0,02;

*Argilas modificadas pelo mesmo método sem empregar a etapa de liofilização (não utilizadas no trabalho).

Fonte: Autoria própria.

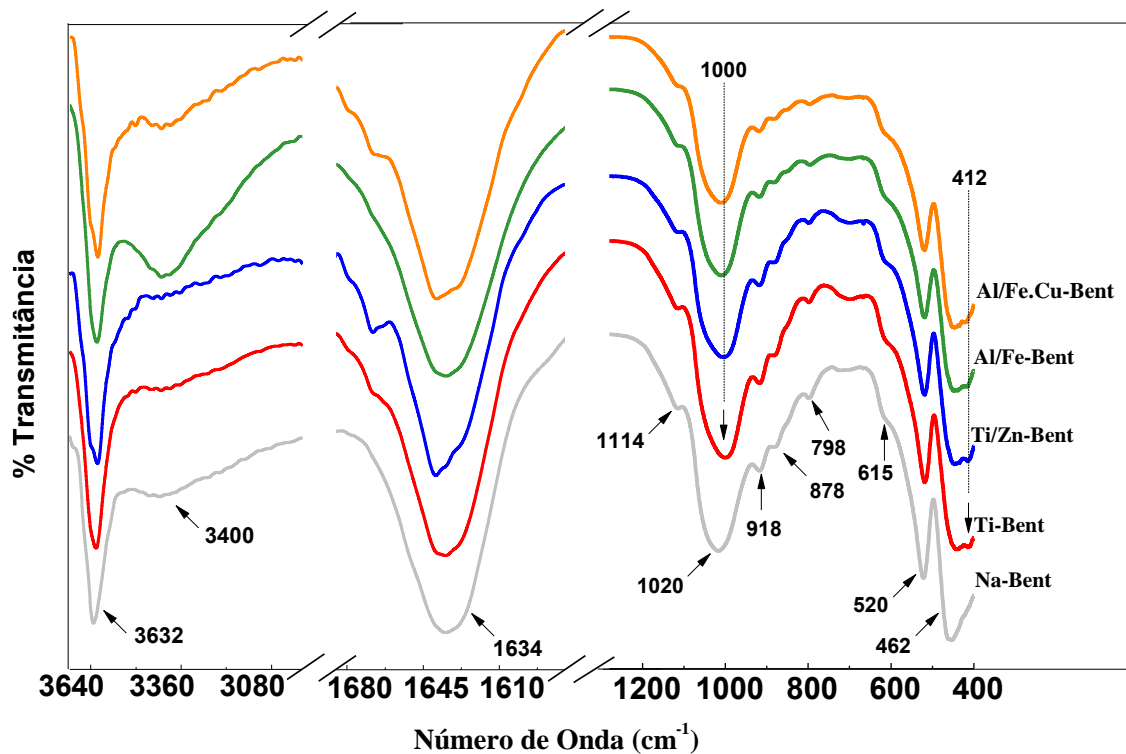
Os espectros de FTIR-ATR das argilas (**Figura 7**) apresentam as principais bandas de transmissão correspondentes a montmorilonita mostrando que as rotas de modificação empregadas não alteram a estrutura básica do argilomineral. A banda na região de 3632 cm⁻¹ correspondente as vibrações de estiramento das hidroxilas em diferentes grupos (Al-Al-OH, Al-Fe-OH ou Al-Mg-OH) desloca-se para números de onda menores nas argilas modificadas, indicativo de que ocorre a incorporação dos agentes de modificação (BANKOVIĆ et al., 2013; ZENG et al., 2013). Em 918 cm⁻¹ e 878 cm⁻¹ estão presentes as bandas correspondentes as vibrações de deformação das ligações Al-Al-OH e Al-Fe-OH da folha octaédrica, respectivamente (BACHIR et al., 2009). As bandas próximas a 3400 cm⁻¹ correspondem as vibrações de estiramento das moléculas de água adsorvida com a banda em 1634 cm⁻¹ que corresponde as vibrações de deformação angular (DAUD; AHMAD; HAMEED, 2010). A baixa intensidade das bandas correspondentes ao grupo hidroxila e a água adsorvida ocorre devido a etapa de calcinação que provoca a desidroxilação e desidratação do material (HONGYAN; XINGTONG, 2011; OKOYE, I. P.; OBI, 2011).

As bandas próximas a 798 cm⁻¹ são características de vibrações de estiramento das ligações Si-O de quartzo e sílica livre, que não foram completamente removidos durante o fracionamento e também não sofreram alteração com a modificação (BACHIR et al., 2009; BANKOVIĆ et al., 2013). As bandas próximas a 1114 cm⁻¹ correspondem a vibração de estiramento no plano dos grupos Si-O da folha tetraédrica. A banda na região 1020 cm⁻¹ (para a argila Na-Bent) corresponde as vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si da folha tetraédrica. Observa-se um ligeiro deslocamento dessa banda para comprimentos de onda menor nas argilas modificadas, sugerindo que o argilomineral foi recoberto pelos óxidos

metálicos. As bandas entre 462-444 cm^{-1} correspondem a vibração de deformação das ligações Si-O-Si da folha tetraédrica (NIKOLOPOULOU et al., 2009; DAUD; AHMAD; HAMEED, 2010; ZENG et al., 2013).

Próximo a 520 cm^{-1} as bandas correspondem a vibração de deformação das ligações covalentes Si-O-Al entre as folhas tetraédricas e octaédricas da lamela (ZENG et al., 2013). O aparecimento de uma nova banda na região de identidade do argilomineral, localizada em 412 cm^{-1} , e o aumento na intensidade da banda em 615 cm^{-1} sugerem que ligações covalentes são formadas com a modificação, atribuídas às ligações entre os grupos silanol da folha tetraédrica e os metais dos óxidos metálicos incorporados (Si-O-M com M = Al, Fe, Cu, Ti ou Zn) (ACEMANA; LAHAV; YARIV, 1999). A modificação aumentou a transmitância para argila Ti-Bent e diminuiu para a argila Al/Fe.Cu-Bent, enquanto foi similar para as argilas Al/Fe- e Ti/Zn-Bent. No primeiro caso, o fenômeno indica que a modificação aumenta a estabilidade das ligações químicas do material enquanto para o segundo a estabilidade diminui (BANKOVIĆ et al., 2013).

Figura 7. No detalhe, as bandas de absorção na região do infravermelho médio das argilas Na-Bent, Ti-Bent, Ti/Zn-Bent, Al/Fe-Bent Al/Fe.Cu-Bent, após serem calcinadas a 450°C por 2 horas, obtidas por análise de FTIR-ATR.



Fonte: Autoria própria.

Número de Onda (cm^{-1})

Os resultados das análises de tamanho médio de partícula e potencial Zeta das argilas em suspensão aquosa (**Tabela 2**) mostram que os materiais apresentam potencial Zeta negativo em torno de -50,0 mV e que nas condições experimentais apresentam partículas de dimensões que caracterizam materiais na escala de micromateriais. Contudo, os métodos de modificação empregados promovem o aumento do tamanho médio de partícula da argila, que segue a ordem: Al/Fe–Bent > Al/Fe.Cu–Bent > Ti–Bent > Ti/Zn–Bent > Na–Bent. É importante relatar que durante a execução das análises as argilas Na–, Ti– e Ti/Zn–Bent apresentam uma suspensão estável enquanto as argilas Al/Fe–Bent e Al/Fe.Cu–Bent sedimentam, circunstância que dificulta a medição. O fenômeno pode estar associado ao método de modificação com polihidroxidação de Al/Fe que mantém fixa as lamelas do material, não permitindo a expansão da argila modificada, e além disso, essas argilas são as que apresentam maiores tamanhos de partícula o que também pode contribuir para a sedimentação.

Os resultados de CTC (**Tabela 2**) mostram que as modificações diminuem essa propriedade do material em um fator de 19,08% para Ti–Bent, 10,69% para Ti/Zn–Bent, 51,96% para Al/Fe–Bent e 45,68% para Al/Fe.Cu–Bent. Essa diminuição é esperada considerando que na modificação os cátions trocáveis são substituídos por espécies que permanecem fixas na estrutura da argila. Observa-se que a incorporação dos óxidos de Al/Fe contribui significativamente para a diminuição densidade de carga da argila, expresso nos resultados de CTC que segue a ordem: Na–Bent > Ti/Zn–Bent > Ti–Bent > Al/Fe.Cu–Bent > Al/Fe–Bent. Comparando os valores de CTC com os de potencial Zeta observa-se que a diminuição da primeira não reflete nos valores da segunda, que estatisticamente se manteve constante. No entanto, como mostrado na **Figura 8**, observa-se que com o aumento do tamanho médio de partícula ocorre um decréscimo na CTC, pode-se inferir que essas grandezas são inversamente proporcionais.

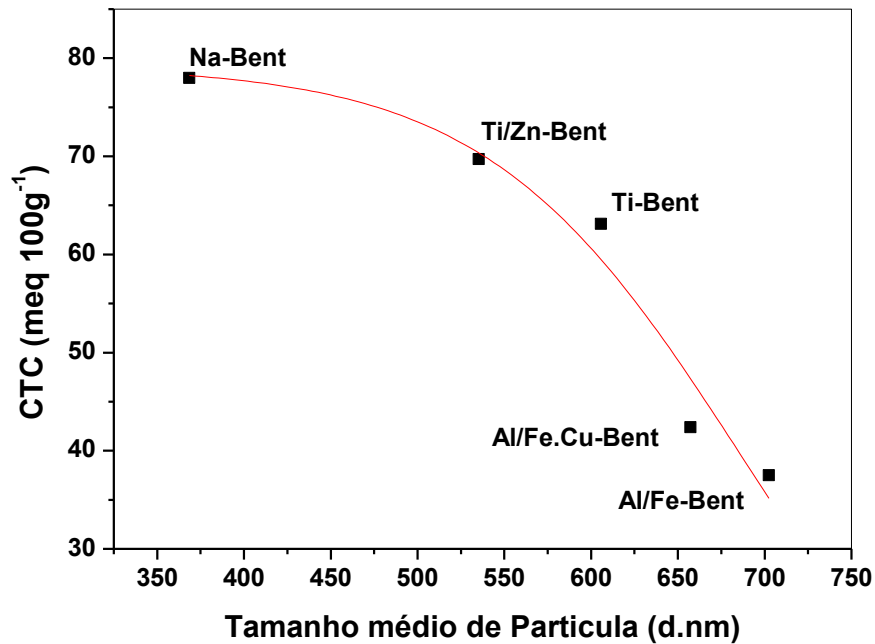
Tabela 2. Resultados de Potencial Zeta, Tamanho Médio de Partícula e Capacidade de Troca Catiônica das argilas.

Argila	Potencial Zeta (mV) ^a	Tamanho médio de Partícula (d.nm) ^{a,b}	CTC (meq 100g ⁻¹) ^c	Redução da CTC (%)
Na-Bent	-51,0± 0,2	368,5± 7,2	78,0 ± 4,9	--
Ti-Bent	-50,7± 0,8	605,7± 60,6	63,1 ± 2,0	19,08
Ti/Zn-Bent	-50,7± 1,2	535,3± 42,2	69,7 ± 2,8	10,69
Al/Fe-Bent	-49,2± 0,4	702,5± 17,3	37,5 ± 1,6	51,96
Al/Fe.Cu-Bent	-50,4± 4,1	657,3± 47,3	42,4 ± 0,6	45,68

^a[Argila] = 0,1 g L⁻¹; ^b laser He-Ne (633 nm); ^cDeterminada pelo Método de Kjeldahl

Fonte: Autoria própria.

Figura 8. Relação entre capacidade de troca catiônica e tamanho médio de partícula.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios com a sonda fotoquímica (**Anexo III**) mostram que AM apresenta metacromasia, efeito atribuído ao equilíbrio entre suas espécies: monômero (AM^+), dímero ($(AM^+)_2$) e trímero ($(AM^+)_3$) (BERGMANE, K. AND O'KONSKI, 1963). As argilas Ti-Bent e Ti/Zn-Bent apresentam características semelhantes à Na-Bent, os materiais são expansíveis e apresentam sítios ácidos em termos de acidez de Bronsted. No entanto as argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent apresentam características diferentes, com lamelas fixas, sítios ácidos pouco acessíveis e sítios de adsorção com força motriz suficiente para promover a agregação do azul de metileno na superfície da argila (CENENS; SCHOONHEYDT, 1988; NEUMANN et al., 2000).

Os espectros normalizados dos sistemas AM-argila nos tempos zero e após 2880 minutos, estão apresentados na **Figura 9**. Nas suspensões contendo Na-Bent; Ti-Bent e Ti/Zn-Bent, observa-se inicialmente que o AM forma agregados em concentrações menores que em água, apresentando uma banda intensa próximo a 580 nm atribuída a espécie $(AM^+)_3$ e agregados maiores (CENENS; SCHOONHEYDT, 1988; NEUMANN et al., 2002). Verificou-se que com o decorrer do tempo as moléculas de AM se redistribuíram na superfície das argilas, observando um efeito hipocrômico da banda referente aos trimeros e agregados maiores, conjuntamente a um efeito hipercrômico das bandas em 670 nm e 763 nm, respectivamente atribuídas

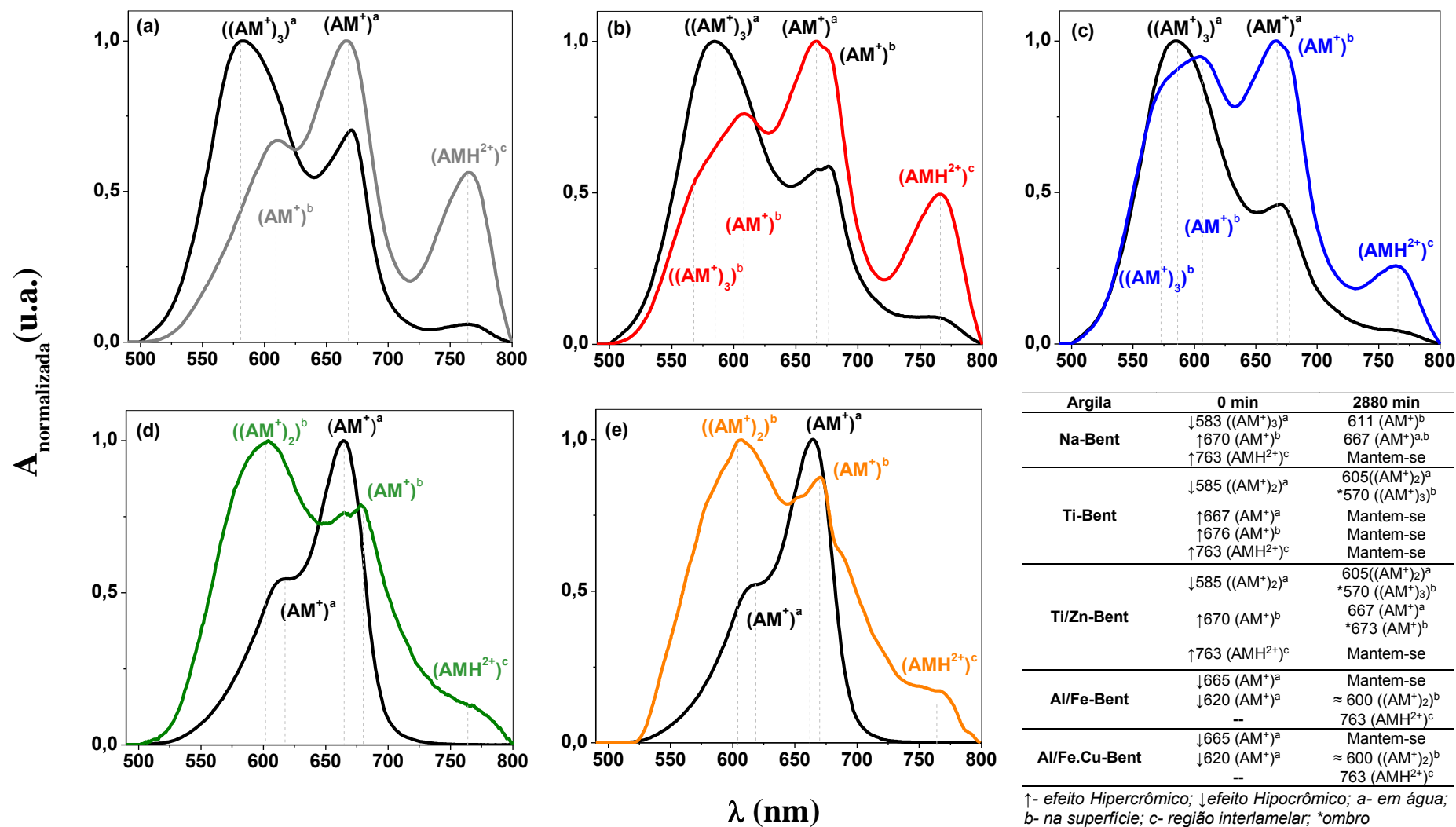
ao AM^+ e a espécie diprotonada (AM^{2+}) adsorvidos (BERGMANE e O'KONSKI, 1963; CENENS; SCHOONHEYDT, 1988; NEUMANN et al., 2000).

Nos espectros de AM em suspensão de Ti-Bent e Ti/Zn-Bent observamos um ombro em 570 nm correspondente a $(AM^+)_3$ e agregados maiores adsorvidos na superfície da argila, ausente na Na-Bent, indicando uma diminuição ao acesso do AM a região interlamelar. Esses dados indicam que a superfície dos materiais apresenta sítios adsortivos com força motriz suficiente para conduzir a polimerização do AM (CENENS; SCHOONHEYDT, 1988).

Nas suspensões de Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent observa-se inicialmente uma banda em 664 nm e uma vibracional em 620 nm, atribuídas a espécie monomérica do corante (CENENS; SCHOONHEYDT, 1988; NEUMANN et al., 2000). Com o tempo as moléculas se reorganizam surgindo uma banda próxima a 600 nm correspondente a $(AM^+)_2$ adsorvido na superfície e uma banda pouco intensa em 763 nm atribuída a AM^{2+} . Esses efeitos são melhor definidos quando se normaliza os espectros de absorção dos sistemas AM-argilas, isto porque a intensidade de absorvância do azul de metileno diminui em função do tempo. Essa diminuição é atribuída a sedimentação das partículas das argilas Al/Fe- e Al/Fe.Cu-Bent, onde quase todo o AM encontra-se adsorvido. Verifica-se que essas são as argilas que apresentam redução na CTC em 50% em relação à Na-Bent, com os maiores tamanhos médios de partícula e com potenciais Zeta menos negativo. A baixa CTC e o grande tamanho médio de partícula indicam a pouca disponibilidade de sítios de troca e sítios ácidos ao AM, observado pela agregação do corante na superfície da argila e pela baixa formação da espécie diprotonada. O potencial menos negativo dessas argilas também indica a menor disponibilidade de sítios de troca catiônica o que favorece a agregação indizada do AM na superfície da argila. Esses resultados caracterizam argilas com lamelas fixas e com superfície externa disponível superior à superfície interlamelar (CENENS; SCHOONHEYDT, 1988).

A partir dos dados obtidos é possível inferir que em Na-Bent, Ti-Bent e Ti/Zn-Bent, o AM interage preferencialmente por troca catiônica e protonação, enquanto que em suspensões de Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent a interação ocorre preferencialmente por dimerização. A acidez de Bronsted das argilas segue a seguinte ordem: Na-Bent > Ti-Bent > Ti/Zn-Bent > Al/Fe-Bent \approx Al/Fe.Cu-Bent.

Figura 9. Espectros de absorvância normalizados dos sistemas AM–argila no tempo zero (preto) e após 2880 minutos (cores). Em **a)** Na – Bent; **b)** Ti – Bent; **c)** Ti/Zn – Bent; **d)** Al/Fe – Bent e; **e)** Al/Fe.Cu – Bent, a 27 ± 1 °C. [Argila] = $0,1 \text{ g L}^{-1}$ e [AM] = $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



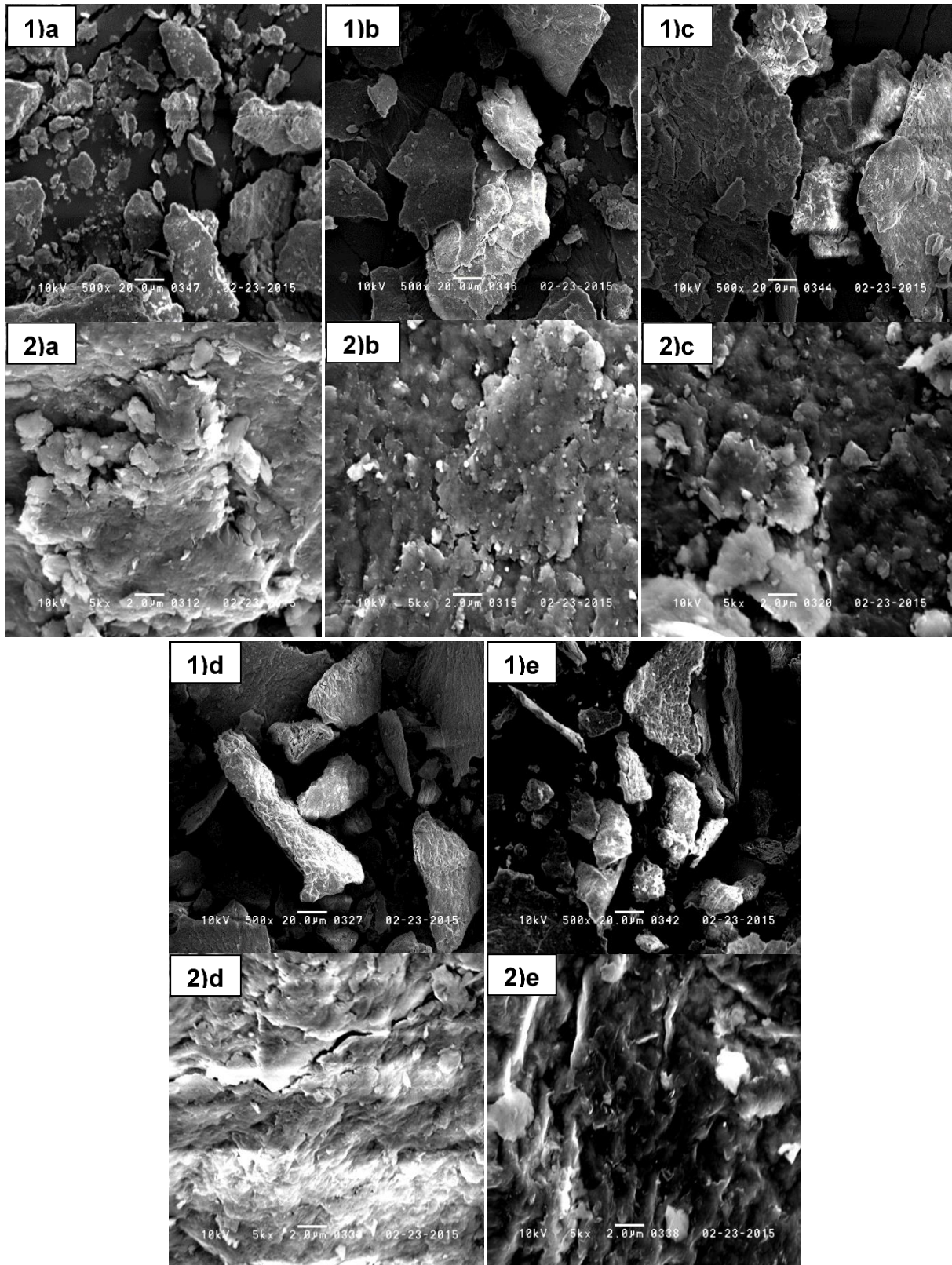
Fonte: Autoria própria.

A **Figura 10** apresenta as micrografias obtidas por MEV das argilas (**Anexo IV**), com aumentos de 500x e 5000x. As imagens mostram que os métodos de modificação provocam mudanças na morfologia das partículas de argila. No entanto as argilas modificadas não apresentam morfologia semelhante à das argilas pilarizadas, indicando que obtive-se materiais híbridos microestruturados (GALEANO; GIL; VICENTE, 2010; MANOVA et al., 2010; YAN et al., 2010; CHEN et al., 2012; YANG et al., 2013; ZENG et al., 2013).

A argila Na-Bent apresenta agregados de partículas de variados tamanhos, com a superfície lisa enquanto as argilas Ti-Bent e Ti/Zn-Bent apresentam grandes partículas com estruturas na forma de placas, de superfície escamada, e com nano partículas de TiO_2 dispersos pela superfície, indicados pelos pontos brancos, sugerindo que o semicondutor encontra-se suportado na superfície da argila e não na região interlamelar, em concordância com o DRX (**Figura 6**) (SILVA et al., 2009; MANOVA et al., 2010; CHEN et al., 2012; YANG et al., 2013).

As argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent, também apresentaram grandes partículas, de formas variadas, sendo algumas cilíndricas, e suas superfícies apresentam morfologia semelhante ao da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BOURBIA et al., 2012), em concordância com os resultados de DRX. Observa-se por meio das imagens com aumento de 5000x que esses materiais apresentam superfície com cavidades, no entanto os testes com azul de metileno (**Figura 10**) mostram que esses sítios não apresentam acidez de Bronsted.

Figura 10. Micrografias obtidas por MEV, das argilas, com aumento de 500x (1) e 5000x (2). Em a) Na-Bent; b) Ti-Bent; c) Ti/Zn-Bent; d) Al/Fe-Bent e; e) Al/Fe.Cu-Bent.



Fonte: Autoria própria.

Os métodos de modificação não contribuíram para aumentar a área de superfície, como se espera para argilas modificadas (NIKOLOPOULOU et al., 2009; GALEANO; GIL; VICENTE, 2010; CHEN et al., 2012; BANKOVIĆ et al., 2013; YANG et al., 2013). As medidas de área de superfície específica, determinadas com base nas isotermas de BET e Langmuir, das argilas são apresentadas na **Tabela 3**. Observa-se que a argila Ti–Bent apresenta praticamente a mesma área da argila Na–Bent e, a Ti/Zn–Bent mostrou uma área apenas duas vezes maior em relação a argila não modificada. Observa-se também que a modificação com Al/Fe diminui significativamente a área de superfície das argilas. Essas argilas são as que apresentam os maiores tamanhos de partícula e com poros pouco expressivos, como mostrados nas análises de tamanho médio de partícula e MEV. Além disso, as áreas de superfície específica, determinados com base nas isotermas de BET, para as argilas Al/Fe–Bent e Al/Fe.Cu–Bent, são bem próximos a área de superfície específica da α -Al₂O₃ comercializada pela Sigma-Aldrich, que é de 2,95 m² g⁻¹ (SIGMA-ALDRICH, 2014). Resultado que evidencia o que é relatado nos resultados de Raio-X e MEV.

Tabela 3. Dados de área de superfície das argilas.

Argila	S_{BET} (m² g⁻¹)	S_{Langmuir} (m² g⁻¹)
Na-Bent	18,07 ± 0,07	24,44 ± 0,15
T-Bent	17,23 ± 0,13	23,01 ± 0,14
Ti/Zn-Bent	36,24 ± 0,16	48,77 ± 0,34
Al/Fe-Bent	3,26 ± 0,12	4,35 ± 0,17
Al/Fe.Cu-Bent	3,25 ± 0,12	4,32 ± 0,16

*S_{BET} = área de superfície específica determinada com base na isotermas de BET; **S_{Langmuir} = área de superfície específica determinada com base nas isotermas de Langmuir.

Fonte: Autoria própria.

4.2. Investigação Térmica das Argilas e dos compósitos Paraquate–Argilas

A investigação térmica demonstrou que os adsorventes apresentam em comum, dois eventos de perda de massa correspondente a: (I) eliminação da água adsorvida e/ou da água coordenada ao cátion trocável (desidratação) e (II) desidroxilação, ocorrendo a perda de água de constituição (BAYRAM et al., 2010). Os dados de temperatura e perda de massa de cada evento, obtidos por meio das curvas TG/DTG (**Figura 11**), encontram-se listados na **Tabela 4**. É pertinente relatar que os ruídos das curvas DTG são devido a pequena variação da massa (Δ_m) durante as análises e que nas condições experimentais as curvas DTA não apresentaram picos

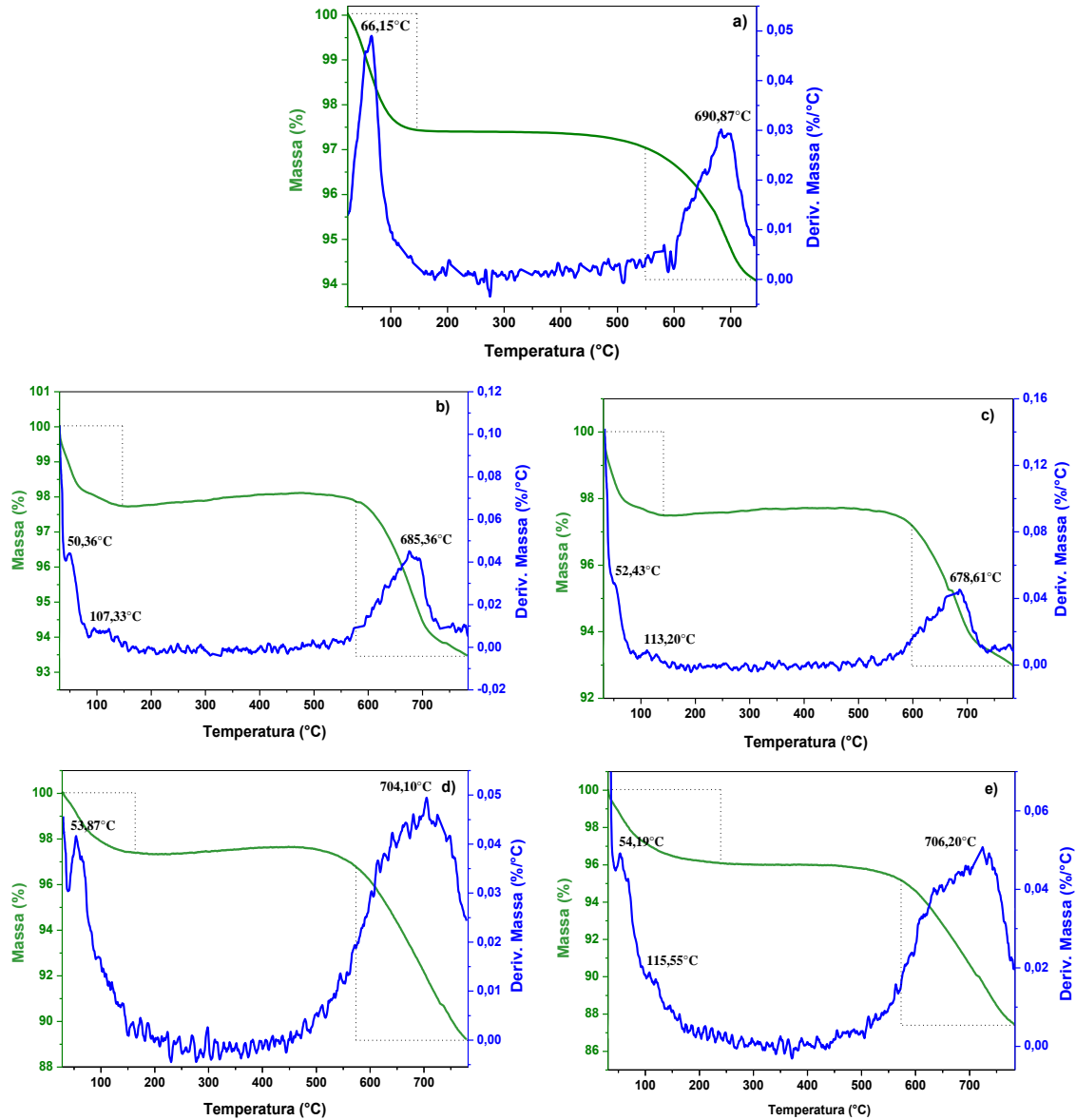
definidos, dificultando a interpretação, por isso não são apresentadas neste trabalho. Além disso, também é pertinente relatar que as condições experimentais não foram suficientes para detectar o final da etapa II.

A avaliação dos resultados mostra que a eliminação de água de hidratação ocorre entre 25-239 °C, entretanto dentro desse intervalo as argilas Na–Bent, Ti–Bent e Ti/Zn–Bent são as que apresentam eliminação em temperaturas menores. Os adsorventes exibem baixa quantidade de água de hidratação, que varia de 2,29% de massa para a argila Ti-Bent a 3,89% para a argila Al/Fe•Cu-Bent, uma vez que estas foram submetidas a uma etapa preliminar de calcinação a 450°C, resultados estes que corroboram com os de FTIR-ATR.

A argila Na-Bent apresenta estabilidade térmica até 550°C onde inicia-se a desidroxilação. Comparadas à Na–Bent, verifica-se para as argilas modificadas um deslocamento do início dessa etapa para temperaturas maiores, ocorrendo em 577°C, 598°C, 574°C e 574°C, respectivamente para Ti–Bent, Ti/Zn–Bent, Al/Fe–Bent e Al/Fe.Cu–Bent. A Na-Bent apresenta 2,93% de perda de massa (**curva TG**) com pico em 691°C (curva DTG), enquanto observa-se para as argilas modificadas com titânio cerca de 4,32% de perda de massa com picos próximos a 680°C. Isso indica que as espécies incorporadas na estrutura aumentam a estabilidade térmica do material, diminuindo a perda de massa por desidroxilação.

Para as argilas modificadas com Al/Fe, observa-se cerca de 7,72% de perda de água de constituição, valor quase três vezes maior em comparação com a argila Na-Bent. O fenômeno inicia-se em 573 °C com pico máximo próximo a 705 °C, temperaturas superiores a utilizada na etapa de calcinação durante a síntese dos materiais modificados, que foi de 450 °C. O resultado sugere que as condições de calcinação, não foram suficientes para promover a desidroxilação completa dos hidróxidos de alumínio e ferro, incorporados na estrutura dessas argilas. Mediante análise comparativa dos resultados é possível inferir que as argilas modificadas com Al/Fe apresentaram maior estabilidade térmica em relação à Na-bent.

Figura 11. Curvas de TG/DTG das argilas Na-Bent (a), Ti-Bent (b), Ti-Bent (c), Al/Fe-Bent (d), e Al/Fe.Cu-Bent (e), em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) e $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $m \approx 5,0 \text{ mg}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. Dados de Temperaturas e perda de massa da decomposição térmica das argilas de acordo com as curvas de TG/DTG, em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Argila	Evento	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)
Na-Bent	I	23,77	136,22	2,59
	II	550,00	--	≈ 2,93*
Ti-Bent	I	30,58	146,96	2,29
	II	577,32	--	≈ 4,41*
Ti/Zn-Bent	I	31,87	141,97	2,51
	II	598,46	--	≈ 4,23*
Al/Fe-Bent	I	31,33	163,51	2,63
	II	573,58	--	≈ 7,64*
Al/Fe.Cu-Bent	I	31,37	239,43	3,89
	II	573,21	--	≈ 7,79*

*I – desidratação; II – desidroxilação; T_i e T_f – respectivamente, temperatura inicial e final do evento, de acordo com a TG; Δm – corresponde a porcentagem de perda de massa em cada evento, de acordo com a TG. * Não é possível afirmar a quantidade exata de perda de massa pois as condições experimentais não foram suficientes para detectar o final do evento IIa.*

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 12** exibe as curvas de TG/DTG das argilas contendo herbicida adsorvido e os resultados de temperatura dos eventos térmicos de perda de massa estão apresentados na **Tabela 5**. Observa-se que a perda de água adsorvida foi maior que a relatada anteriormente, com um aumento que varia entre 27% para a argila Al/Fe.Cu-Bent e 98% para Al/Fe-Bent. Este aumento é atribuído ao método de preparo das amostras, que foi realizado em meio aquoso e com os compósitos sendo secos em estufa. Verifica-se também a antecipação da etapa de desidroxilação das argilas, devido a queima do paraquate que concentra o calor na amostra, provocando a antecipação do evento. Em relação as etapas de eliminação do PQ²⁺ adsorvido observa-se duas etapas de perda de massa: (**Ia**) para o PQ²⁺ adsorvido na superfície do material e (**IIa**) para o PQ²⁺ adsorvido na região interlamelar.

A avaliação dos resultados (**Figura 12** e **Tabela 5**) sugere que nas argilas Na-Bent, Ti-Bent e Ti/Zn-Bent, o PQ²⁺ é adsorvido preferencialmente na região interlamelar. Essa afirmação é baseada comparando os valores experimentais com os valores teóricos de perda de massa referentes a saída de paraquate. Os valores teóricos são calculados por meio dos estudos de cinética de adsorção, abordados a seguir. Observa-se para a amostras (PQ²⁺)-Na-Bent, que o evento correspondente a etapa **Ia** apresenta 3,03% de perda de massa, com o herbicida sendo eliminado no intervalo entre 293-531 °C, com máximo em 427 °C. Na etapa **IIa** a perda de massa

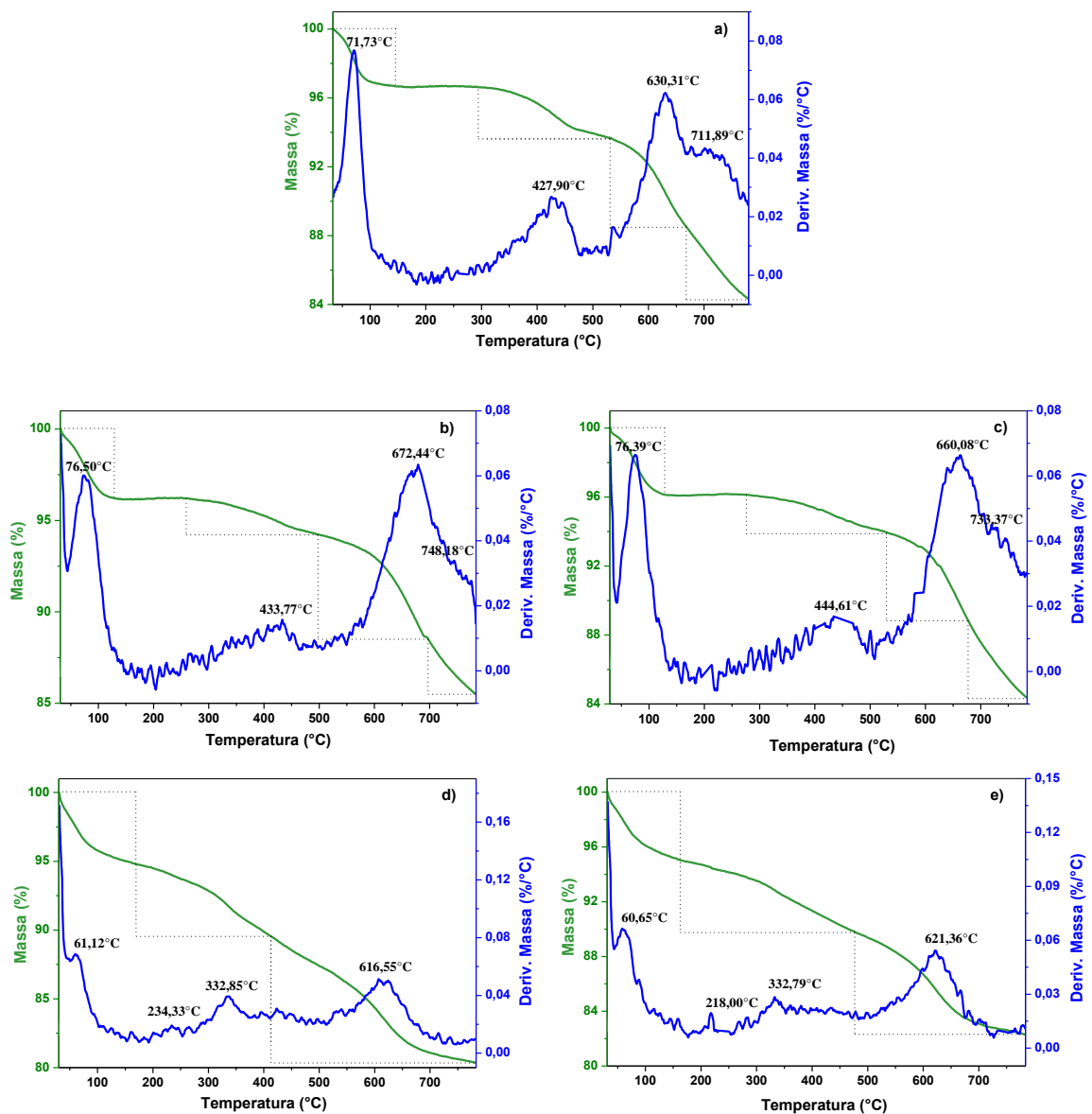
corresponde a 4,21% e inicia-se em 668°C com máximo em 712°C. O total de perda de massa referente ao herbicida adsorvido é de 7,24% contra 11,06% esperado.

Avaliando o comportamento térmico da argila Ti-Bent na presença de paraquate, é possível inferir que o PQ^{2+} adsorvido na superfície é eliminado no intervalo entre 259-497 °C, com máximo em 434 °C, correspondendo a 1,98% de perda de massa. A perda de massa referente ao PQ^{2+} adsorvido na região interlamelar corresponde a 3,01%, com a etapa iniciando em 695°C e indicio de pico em 748°C. A perda de massa total dessas etapas correspondem a 4,99% contra 9,92% esperado. Para a argila Ti/Zn-Bent observa-se na etapa **Ia** perda de massa correspondente a 2,28% de perda de massa, com o evento ocorrendo entre 276-529°C e máximo em 445°C. A etapa **Ia** inicia-se em 678°C com indicio de pico em 733°C e perda de massa correspondente a 4,52%. No total 6,8% do herbicida é eliminado, abaixo dos 9,98% esperado. Por definição as argilas são materiais que apresentam rigidez quando submetidas a elevadas temperaturas (GRIM, 1942; MURRAY, 2007), devido a essa propriedade o PQ^{2+} adsorvido na região interlamelar fica encapsulado e é carbonizado entre as lamelas dessas argilas, contudo, a faixa de temperatura trabalhada não foi suficiente para detectar o final da etapa **Ia**. Observa-se que a argila Ti-Bent apresentou perda de massa inferior as observadas para Na-Bent e Ti/Zn-Bent, com a etapa **Ia** sendo deslocada para temperaturas maiores, com indicio de pico em 748 °C, implicando que o encapsulamento do paraquate pela argila Ti-Bent é mais efetivo e o compósito é mais estável.

Em contrapartida, verificou-se que as amostras (PQ^{2+})-Al/Fe-Bent e (PQ^{2+})-Al/Fe.Cu-Bent apresentam apenas o evento de perda de massa correspondente a etapa **Ia**. Novamente comparando os dados de perda desta etapa com os valores de perda de massa esperada, calculados por meio dos estudos cinéticos, observa-se que a adsorção do herbicida ocorre preferencialmente na superfície dessas argilas. Em Al/Fe-Bent o paraquate é eliminado no intervalo entre 169-376 °C com indícios de picos em 234-332 °C (**curva DTG**) correspondendo a 5,29% de perda de massa, valor próximo dos 5,45% esperada. Em Al/Fe-Bent o paraquate é eliminado no intervalo entre 163-475°C com indícios de picos em 218-333°C, correspondendo a 5,30% de perda de massa, próximo a porcentagem de 5,53% calculada. Esses resultados mostram que um tratamento térmico seria eficiente na recuperação dessas argilas, visto que o herbicida é eliminado em temperaturas inferiores a etapa de desidroxilação dos materiais.

Os resultados de análise térmica dos compósitos paraquate–argilas corroboram com os resultados da caracterização utilizando o azul de metileno como sonda. E mediante análise comparativa das temperaturas de pico observa-se uma maior afinidade do paraquate pelas argilas Na-Bent, Ti-Bent e Ti/Zn-Bent em relação as argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent.

Figura 12. Curvas de TG/DTG das amostras contendo Paraquate adsorvido em Na-Bent (a), Ti-Bent (b), Ti-Bent (c), Al/Fe-Bent (d), e Al/Fe.Cu-Bent (e), em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) e $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $m \approx 5,0 \text{ mg}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5. Dados de Temperaturas e perda de massa da decomposição térmica do paraquate adsorvido nas diferentes argilas, de acordo com as curvas de TG/DTG, em atmosfera de ar sintético (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹.

Argila	Evento	T _i (°C)	T _f (°C)	Δ _m (%)
Na-Bent	I	32,42	145,41	3,36
	II	530,71	667,88	5,11
	Ia	293,36	530,71	3,03
	Ila	667,88	--	≈ 4,21*
Ti-Bent	I	31,01	128,76	3,76
	II	497,77	695,93	5,71
	Ia	259,10	497,77	1,98
	Ila	695,93	--	≈ 3,01*
Ti/Zn-Bent	I	28,71	128,19	3,91
	II	529,39	678,04	5,04
	Ia	275,95	529,39	2,28
	Ila	678,04	--	≈ 4,52*
Al/Fe-Bent	I	31,76	169,02	5,22
	II	413,10	≈ 785,00	9,23
	Ia	169,02	413,10	5,29
Al/Fe.Cu-Bent	I	31,88	162,81	4,95
	II	476,64	≈ 785,00	7,63
	Ia	162,81	476,64	5,30

*I – desidratação; II – desidroxilação; Ia – saída de PQ²⁺ adsorvido em superfície; Ila – saída de PQ²⁺ adsorvido na região interlamelar; T_i e T_f – respectivamente temperatura inicial e final do evento, de acordo com a TG; Δ_m – corresponde a percentagem de perda de massa em cada evento, de acordo com a TG; * Não é possível afirmar a quantidade exata de perda de massa pois as condições experimentais não foram suficientes para detectar o final do evento Ila.*

Fonte: Autoria própria.

4.3. Ensaios de Adsorção

4.3.1. Cinética de Adsorção

As curvas de cinética de adsorção do paraquate pelas argilas Na–Bent, Ti–Bent, Ti/Zn–Bent, Al/Fe–Bent e Al/Fe.Cu–Bent são mostradas na **Figura 13**. Observa-se que a cinética de adsorção é consideravelmente rápida em todos os adsorventes, com o equilíbrio começando a se estabelecer logo nos primeiros minutos e estabilizando após 30 minutos para as argilas Na–Bent, Ti–Bent, Ti/Zn–Bent, e após 45 minutos para as argilas Al/Fe–Bent e Al/Fe.Cu–Bent. Nas condições experimentais a aplicação da equação de pseudo-primeira ordem não atinge valores de correlação aceitáveis ($R^2 > 0,90$) e os estudos cinéticos são melhor descritos pela equação de pseudo-segunda ordem, representada pela **Equação 15**:

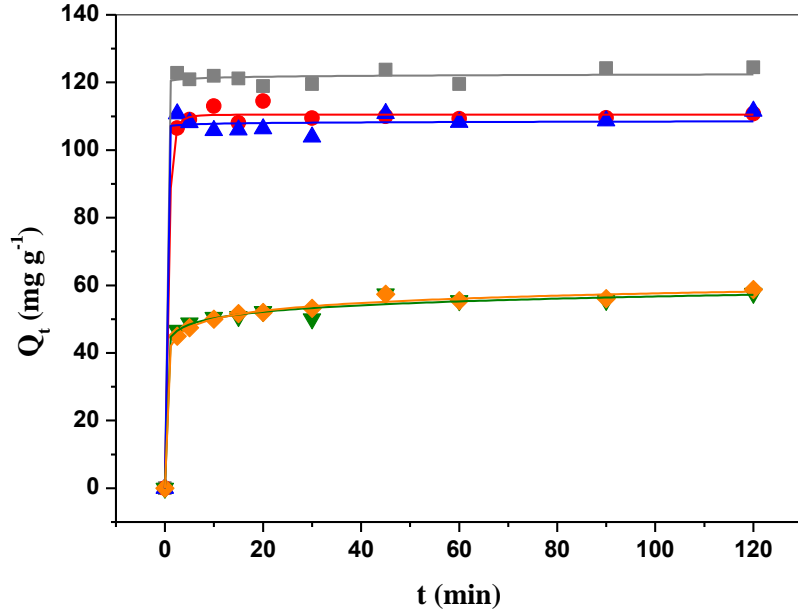
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (Q_{eq})^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \cdot t \quad (15)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), Q_{eq} é a quantidade de herbicida adsorvido por grama de argila quando o equilíbrio é estabelecido (mg g^{-1}), e Q_t é a quantidade de herbicida adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) (HO; MCKAY, 1998).

Essa equação assume que a quantidade adsorvida no equilíbrio é proporcional aos sítios ativos do material e a correlação com essa equação sugere que a adsorção envolve mecanismos dependentes de interações columbianas entre o adsorbato e os grupos da argila carregados negativamente (Si-O^- e Al-O^-) (HO; MCKAY, 1999; SARI et al., 2007).

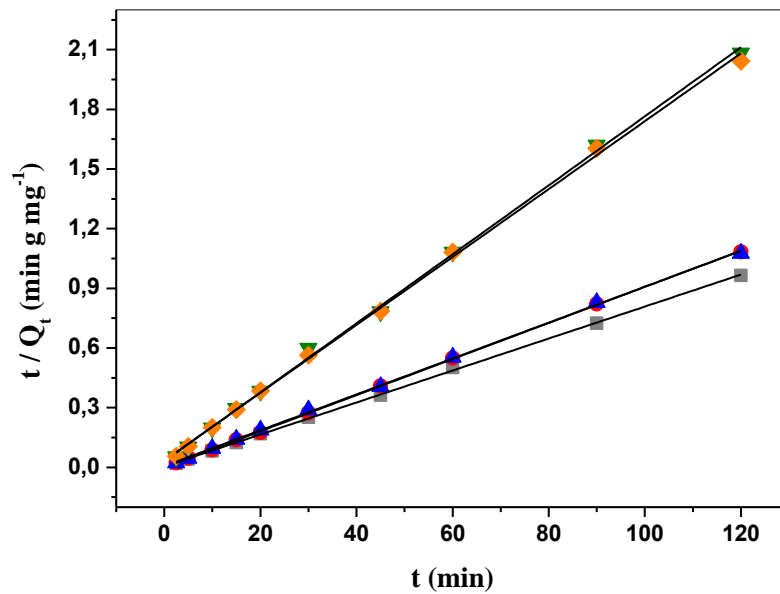
As curvas de cinética de pseudo-segunda ordem, obtidas por meio da aplicação da **Equação 15** aos dados experimentais, são mostradas na **Figura 14**, e os respectivos parâmetros cinéticos são apresentados na **Tabela 6**. Verifica-se que os valores de Q_{eq} são consistentes com os obtidos experimentalmente, como mostra as curvas de cinética de adsorção (**Figura 14**). Além disso, observa-se que a velocidade de adsorção (k_2) aumenta para a argila Ti-Bent em relação à Na-Bent e diminui em ordem decrescente para as argilas Ti/Zn-Bent, Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent. Verifica-se também que a porcentagem de adsorção, calculada pela **Equação 14**, foi maior para as argilas modificadas com TiO_2 e menores para as argilas modificadas com Al/Fe, seguindo a ordem Na-Bent > Ti/Zn-Bent \approx Ti-Bent > Al/Fe.Cu-Bent \approx Al/Fe-Bent (**Tabela 6**), correlacionando-se com os dados de CTC apresentados na **Tabela 2**.

Figura 13. Curvas de cinética de adsorção do herbicida paraquate pelas argilas (■) Na-Bent, (●)Ti-Bent, (▲)Ti/Zn-Bent, Al/Fe-Bent e (▼)Al/Fe-Bent e (◆)Al/Fe.Cu-Bent. $[PQ^{2+}]_i = 5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[Argila] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, $^{\circ}T = 25 \pm 1 \text{ }^{\circ}C$, variando o tempo de contato.



Fonte: Autoria própria.

Figura 14. Curvas de cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção do Herbicida Paraquate pelas argilas (■) Na-Bent, (●)Ti-Bent, (▲)Ti/Zn-Bent, (▼)Al/Fe-Bent e (◆)Al/Fe.Cu-Bent. $[PQ^{2+}]_i = 5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[Argila] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, $^{\circ}T = 25 \pm 1 \text{ }^{\circ}C$, variando o tempo de contato.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Parâmetros de cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção do paraquate nas diferentes argilas^(a).

Argila	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_{eq} (mg g ⁻¹)	R ²	% de Ads
Na-Bent	1,41x10 ⁻²	124,38	0,999	83,17
Ti-Bent	0,48	110,13	0,999	73,95
Ti/Zn-Bent	1,29x10 ⁻²	110,87	0,999	74,48
Al/Fe-Bent	9,84x10 ⁻³	57,67	0,998	38,48
Al/Fe.Cu-Bent	8,83x10 ⁻³	58,58	0,997	39,21

^(a)[PQ²⁺]_i = 5,82x10⁻⁵ mol L⁻¹, [Argila] = 0,1 g L⁻¹ e Temperatura = 25±1°C

Fonte: Autoria própria.

4.3.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção do paraquate pelas diferentes argilas são mostradas na **Figura 15**. Segundo Giles, Smith e Huitson (1974), as isotermas obtidas apresentam a seguinte classificação: tipo L, subgrupo 3, para adsorção de PQ²⁺ em Na-Bent, Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent; tipo S, subgrupo MAX, para Ti-Bent e tipo S, subgrupo 4, para Ti/Zn-Bent. Essa abordagem empírica nos permite interpretar os mecanismos de adsorção e/ou fornecem informações a respeito da estrutura do adsorvente. Isotermas do tipo L apresentam uma inclinação côncava que sugere uma diminuição na disponibilidade dos sítios adsorptivos à medida que o processo de adsorção ocorre. Sistemas que apresentam esse tipo de isoterma não têm a adsorção favorecida pelo aumento da concentração de adsorbato. As isotermas do tipo S apresentam uma inclinação convexa, sendo baixa a adsorção inicial, no entanto com o aumento da concentração do soluto o processo é favorecido pela adsorção cooperativa que ocorre entre as moléculas adsorvidas e as que estão em solução (GILES; D'SILVA; EASTON, 1974; HINZ, 2001).

No sistema contendo Na-Bent, o subgrupo 3 mostra que uma camada começa a se formar quando a adsorção atinge 137,34 mg g⁻¹, no entanto, com o aumento da concentração ocorre uma mudança na orientação das moléculas adsorvidas (flat para ângulo), fenômeno indicado pelo curto platô inicial, e uma outra camada de adsorbato com configuração geométrica diferente começa a se formar, indicada pelo início da formação do segundo platô quando a adsorção atinge aproximadamente 150,00 mg g⁻¹. Nos sistemas contendo Ti-Bent e Ti/Zn-Bent o mecanismo de adsorção é alterado (Tipo L para Tipo S). O subgrupo MAX para Ti-Bent, indica que com o aumento da concentração de soluto, um ponto onde as interações adsorbato-adsorbato são mais intensas que as interações adsorvente-

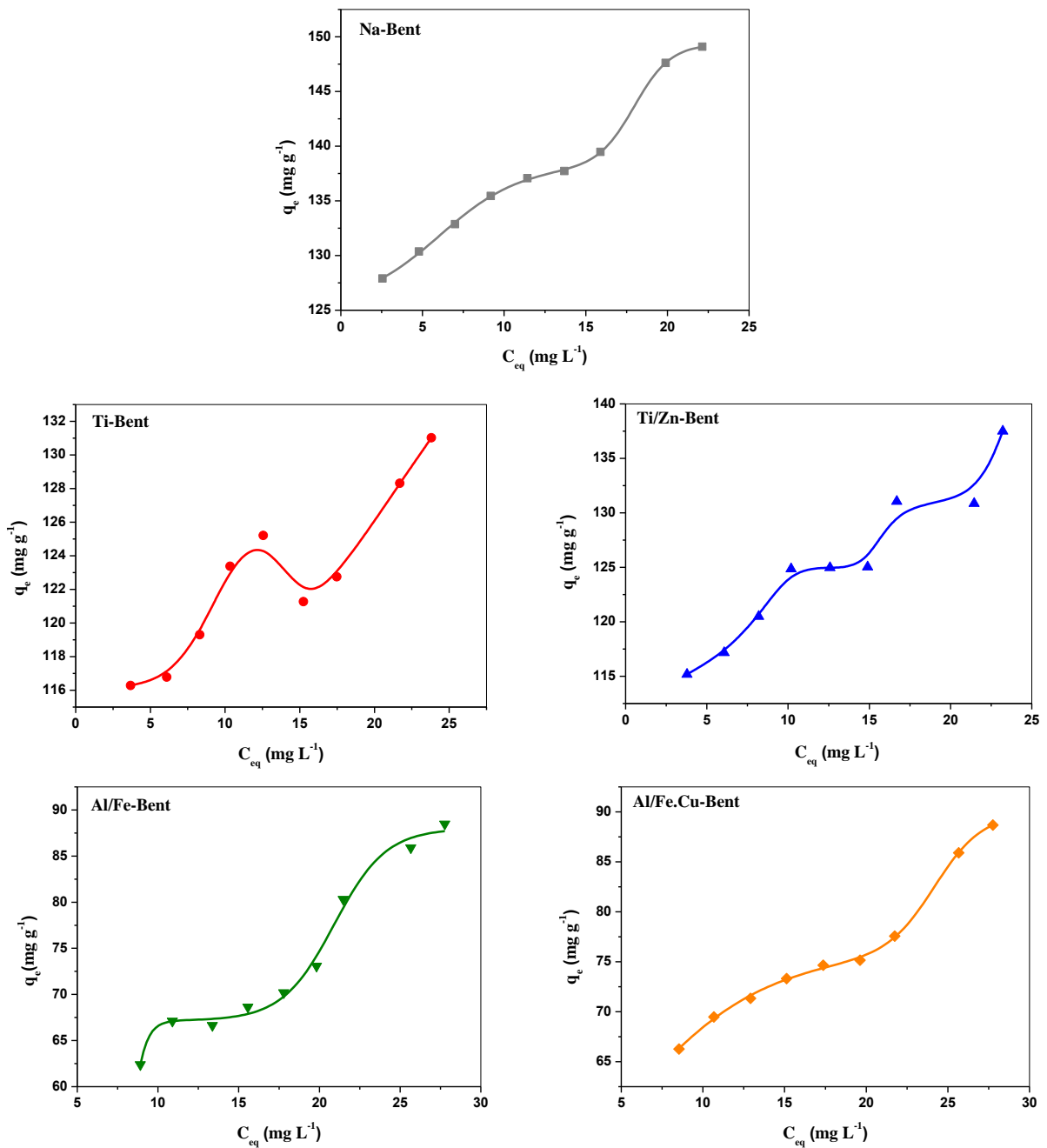
adsorbato é alcançado. Desta maneira ocorre a dessorção de moléculas de paraquate que é representada pela diminuição da concentração adsorvida quando o platô começa a se formar em $125,19 \text{ mg g}^{-1}$. Posteriormente, um novo equilíbrio se estabelece e a concentração adsorvida aumenta. Este fenômeno pode ser atribuído a presença de TiO_2 na superfície ativa do substrato (GILES et al., 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

O subgrupo 4 para Ti/Zn–Bent e os curtos platôs de sua isoterma, o primeiro quando a adsorção atinge $125,57 \text{ mg g}^{-1}$ e o segundo quando atinge $131,62 \text{ mg g}^{-1}$, também indicam que as moléculas de adsorbato adsorvidas na região interlamelar assumem orientações geométricas diferentes à medida que a concentração inicial aumenta (GILES; D’SILVA; EASTON, 1974). A mudança na conformação geométrica das moléculas de paraquate adsorvidas na estrutura dessas argilas é permitida pelo fato delas serem expansíveis em solução e como observado nos estudos térmicos, a adsorção ocorre preferencialmente na região interlamelar. Alguns trabalhos da literatura relatam resultados semelhantes: Guégan et al. (2014) observaram, por meio de DRX, que o espaçamento basal da montimorilonita apresenta valores diferentes à medida que a quantidade de paraquate adsorvido aumenta. Assim como Raupach, Emerson e Slade (1979) observaram que paraquate pode encontrar-se adsorvido em conformações geométricas diferentes entre as lamelas de uma argila, Martí et al. (2007), que caracterizaram o PQ^{2+} intercalado entre a estrutura de fosfato de zircônio, também propuseram diferentes conformações geométricas para o paraquate adsorvido na região interlamelar do sólido.

Para os sistemas contendo Al/Fe–Bent e Al/Fe.Cu–Bent, a formação do primeiro platô ocorre quando a adsorção atinge $67,14 \text{ mg g}^{-1}$ e $74,53 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, e a formação do segundo platô inicia-se quando a adsorção atinge valores próximos a $90,00 \text{ mg g}^{-1}$. Contudo, apesar de apresentarem mecanismo de interação semelhante à Na-Bent, não se pode afirmar que ocorre mudança de orientação das moléculas com aumento da concentração. Isso porque, como mostrado nos estudos com o corante azul de metileno, as argilas apresentam estruturas com lamelas fixas. No entanto, os curtos platôs podem ser explicados pela adsorção em sítios diferentes e assim, no caso das argilas modificadas com Al/Fe, a adsorção inicial ocorre na superfície do sólido, com formação de monocamada, e à medida que a concentração de paraquate aumenta os dados sugerem que uma segunda monocamada começa a se formar sobre a primeira.

Como será melhor detalhado a seguir, as duas faixas de adsorção correspondentes as camadas, seguem o modelo de isoterma de Langmuir, indicativo de que em ambas as faixas os sítios adsorptivos apresentam energia de adsorção homogênea.

Figura 15. Isothermas de adsorção do herbicida paraquate pelas argilas (■) Na-Bent (isoterma L 3), (●)Ti-Bent (isoterma S MAX), (▲)Ti/Zn-Bent (isoterma S 4), (▼) Al/Fe-Bent (isoterma L 3), e (◆) Al/Fe.Cu-Bent (isoterma L 3). $[PQ^{2+}]_i$ entre $5,82 \times 10^{-5}$ – $1,40 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, $[Argila] = 0,1$ g L⁻¹, °T = 25 ± 1 °C, 24 horas de contato.



Fonte: Autoria própria.

Quando os modelos matemáticos linearizados de isotermas de adsorção são aplicados aos dados experimentais, somente o modelo de Langmuir (**Equação 16**) atinge valores de coeficiente de correlação satisfatórios ($R^2 > 0,90$). Esse modelo de isoterma considera a adsorção ocorrendo em monocamada e que a energia dos sítios de adsorção é homogênea. A equação também fornece parâmetros importantes sobre o processo adsorptivo (AZEJJEL et al., 2009; EL-BAYAA; BADAWY; ALKHALIK, 2009). A constante $Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) permite quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente e está relacionada com a concentração de saturação da monocamada. A constante de equilíbrio K_L (L mg^{-1}) está relacionada a energia envolvida no processo de adsorção e representa a afinidade entre adsorvente e adsorbato (MARCO-BROWN et al., 2014).

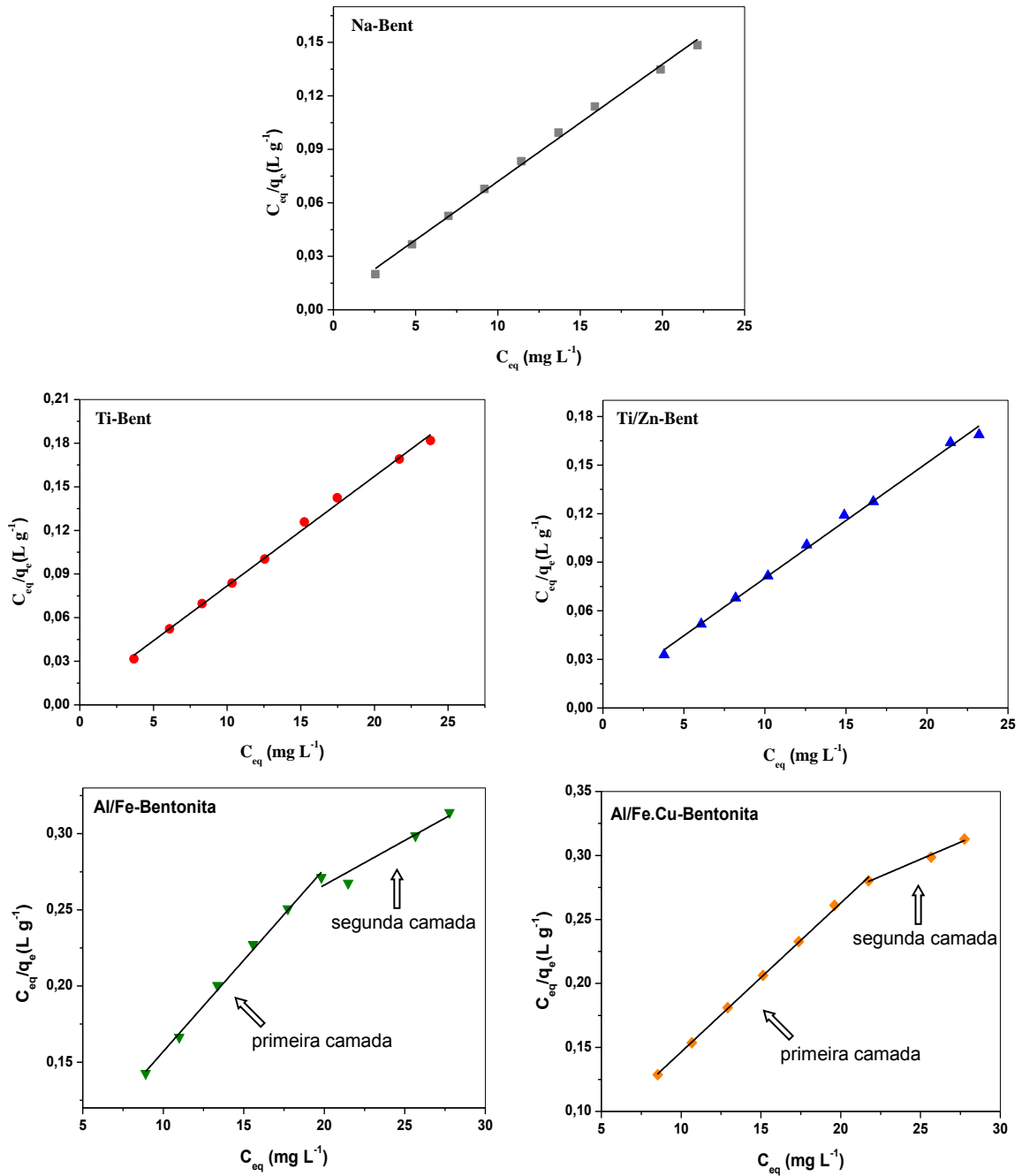
$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} \cdot C_{eq} \quad (16)$$

Por meio do parâmetro R_L calculado pela **Equação 17** é possível indicar se o processo de adsorção é favorável ou não. R_L é uma constante adimensional utilizada como um parâmetro de equilíbrio e quando seus valores estão entre 0 e 1 a adsorção é considerada favorável. Quanto mais próximo de zero, R_L indica que mais irreversível a adsorção se torna (GÖK et al., 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (17)$$

A **Figura 16** mostra os gráficos de isotermas de Langmuir para a adsorção do herbicida paraquate pelas diferentes argilas. Observa-se que as isotermas de Langmuir para adsorção do paraquate nas argilas Al/Fe-bent e Al/Fe.Cu-Bent indicam a formação de mais de uma camada, contudo ambas se correlacionam a respectiva equação de isoterma. Deste modo, para facilitar a discussão dos resultados, os parâmetros obtidos pela **Equação 16**, relacionados a adsorção do paraquate pelas argilas modificadas com Al/Fe, são apresentados neste trabalho, como a média dos parâmetros correspondentes as duas camadas. Os parâmetros obtidos a partir da aplicação da **Equação 16** aos dados experimentais são apresentados na **Tabela 7**.

Figura 16. Isotermas de Langmuir para a adsorção do herbicida paraquate pelas argilas (■) Na-Bent, (●)Ti-Bent, (▲)Ti/Zn-Bent, (▼) Al/Fe-Bent, e (◆) Al/Fe.Cu-Bent. $[PQ^{2+}]_i$ entre $5,82 \times 10^{-5}$ – $1,40 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , $[Argila] = 0,1$ g L^{-1} , $^{\circ}T = 25 \pm 1$ °C, 24 horas de contato.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7. Parâmetros de adsorção obtidos por meio da Equação de Langmuir^(a).

Argila	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R ²
Na-Bent	152,44	1,02	0,06-0,03	0,996
Ti-Bent	132,63	1,17	0,05-0,02	0,997
Ti/Zn-Bent	140,65	0,78	0,08-0,03	0,996
*Al/Fe-Bent	111,11	0,12	0,36-0,19	0,949
*Al/Fe.Cu-Bent	102,14	0,18	0,27-0,13	0,973

^(a)[PQ²⁺]_i entre 5,82x10⁻⁵ – 1,40x10⁻⁴ mol L⁻¹, [Argila] = 0,1 g L⁻¹, °T = 25±1 °C, 24 horas de contato.

*Valores médios, considerando os parâmetros das duas camadas.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se altos valores de Q_{máx} para todas as argilas, e quando se compara o valor de Q_{máx} para Na-Bent com os valores da literatura (DRAOUI et al., 1999; SEKI; YURDAKOÇ, 2005; SANTOS; ALVES; MADEIRA, 2011; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2012; AIT SIDHOUM et al., 2013; GUÉGAN et al., 2014) o valor apresentado neste trabalho foi superior.

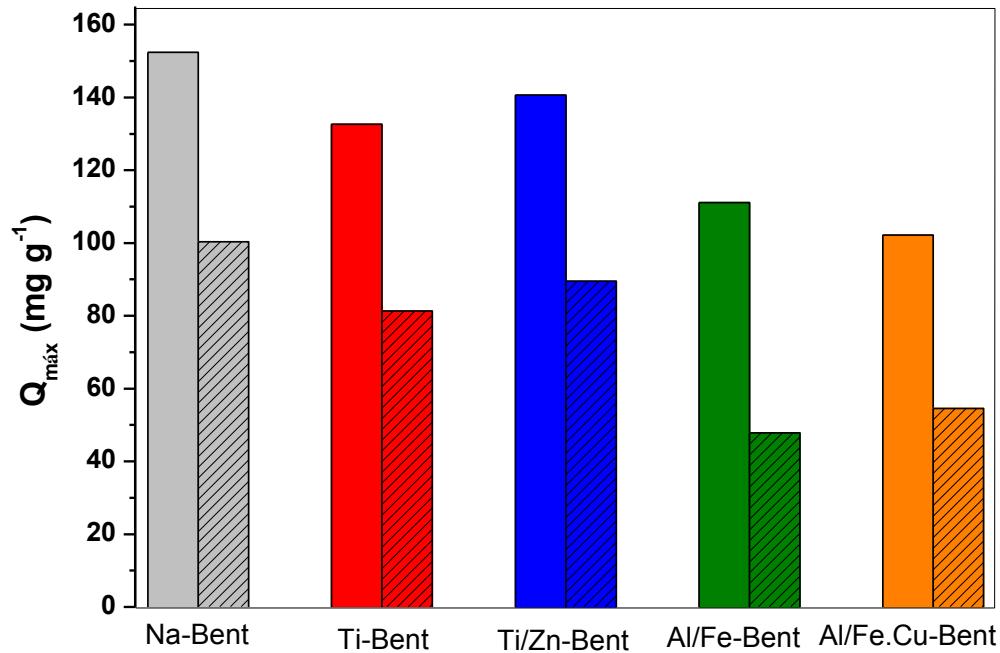
Os valores de K_L indicam que a introdução do TiO₂ na estrutura da argila aumenta sua afinidade pelo PQ²⁺, porém a dopagem com ZnO diminuiu a afinidade pelo adsorbato. O parâmetro K_L também mostrou que a modificação com óxidos de Al/Fe diminui a afinidade do material pelo adsorbato. Por meio dos resultados de R_L verifica-se também que no intervalo de concentração inicial do herbicida a adsorção é favorável em todos os adsorventes.

Os resultados mostram que as argilas que apresentam maior perda de massa referente ao paraquate na TG, também apresentaram maiores valores de Q_{eq} na cinética e Q_{máx} e K_L na isoterma de Langmuir.

A **Figura 17** mostra a comparação entre as concentrações máximas de paraquate adsorvido (Q_{máx}), obtidos pela equação de Langmuir, e Q_{máx} hipotéticos, calculados com base nos valores de CTC das argilas, considerando que a adsorção do PQ²⁺ ocorre somente por mecanismo de troca catiônica. Observa-se que as argilas com maiores capacidades de troca de cátions apresentaram os maiores Q_{máx}. Esses dados indicam que a interação entre adsorbato-adsorvente ocorre preferencialmente por troca catiônica. Contudo, apesar do PQ²⁺ ser um composto bivalente, característica que não favorece a adsorção cooperativa (GILES; D'SILVA; EASTON, 1974), quando esse dicátion é adsorvido ocorre neutralização das cargas negativas pelo potencial altamente negativo das argilas e as interações do tipo van der Waals passam a exercer significativa influência sobre a eficiência do processo (KNIGHT e TOMLINSON, 1967). Permitindo assim, a reorganização das moléculas de PQ²⁺

adsorvidas na região interlamelar, para as argilas Na-Bent, Ti-Bent e Ti/Zn-Bent, e formação de uma segunda camada para as argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent.

Figura 17. Comparação entre as concentrações máximas de paraquate adsorvido ($Q_{\text{máx}}$), obtidas pela equação de Langmuir (sólido), e $Q_{\text{máx}}$ hipotéticos, calculados com base nos valores de CTC das argilas (tracejado), considerando que a adsorção do PQ^{2+} ocorre somente por mecanismo de troca catiônica.



Fonte: Autoria própria.

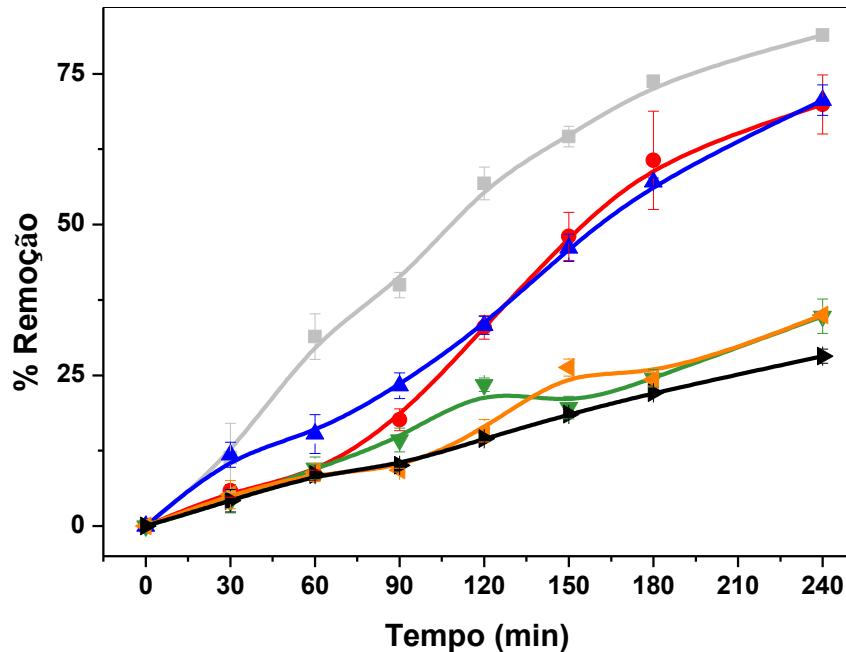
4.4. Ensaios de Fotodegradação utilizando radiação UV

Os resultados dos experimentos de fotodegradação mostram que as argilas que apresentam os maiores $Q_{\text{máx}}$ de adsorção são também as que apresentam os melhores resultados de degradação. A **Figura 18** mostra a porcentagem de remoção de paraquate, considerando adsorção e fotodegradação.

Nas condições experimentais, a fotólise do paraquate em água atinge 28%. A porcentagem de remoção pelas argilas, considerando adsorção e fotodegradação, foi mais eficiente para Na-bent, que atingi 80% de remoção após 4hrs30min de experimento (30min de adsorção e 4 horas de fotodegradação). Contudo, como mostrado nos ensaios de adsorção, o paraquate é fortemente adsorvido pelas argilas atingindo o equilíbrio rapidamente, e essa adsorção ocorre numa razão maior em

concentrações mais baixas de herbicida. Assim, a medida que o paraquate da superfície é degradado, a adsorção é favorecida, atingindo um novo equilíbrio.

Figura 18. Porcentagem de remoção do herbicida paraquate pelas diferentes argilas, considerando os processos de adsorção e fotodegradação. (■) Na-Bent, (●) Ti-Bent, (▲) Ti/Zn-Bent, (▼) Al/Fe-Bent, e (◆) Al/Fe.Cu-Bent. $[PQ^{2+}]_i = 5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[Argila] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, a temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Para eliminar a contribuição do paraquate adsorvido e não degradado, aplicamos a **Equação 18** aos dados experimentais. Nessa equação, considera-se que a porcentagem de adsorção não varia com a concentração do meio.

$$Q_f = \left\{ [C_i - (C'_{eq} - C_{eq(t)})] - \left\{ [C_i - (C'_{eq} - C_{eq(t)})] \cdot \left(\frac{\%Ads}{100} \right) \right\} \right\} - C_{eq(t)} \quad (18)$$

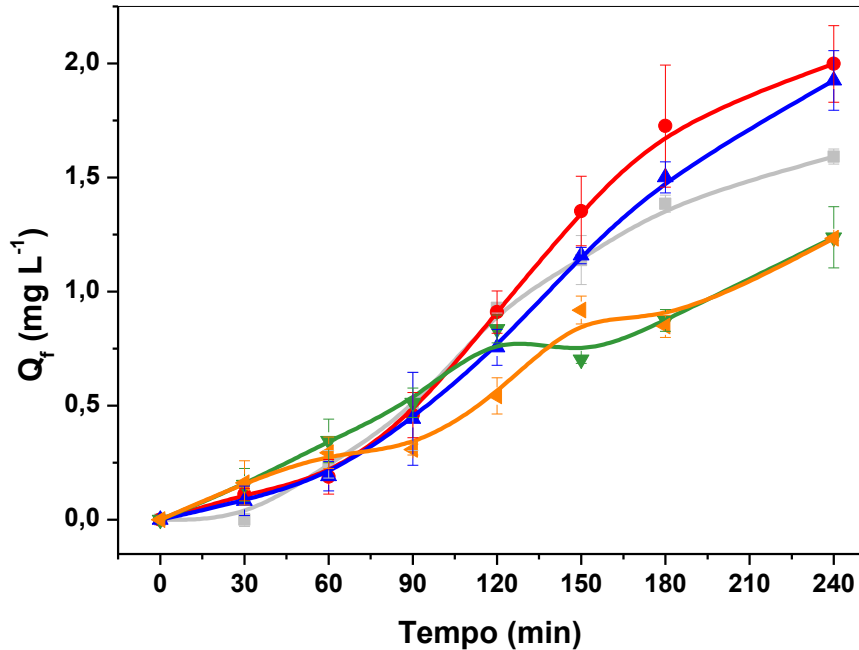
onde Q_f é a quantidade de paraquate fotodegradada (mg L^{-1}), C_{eq}' é a concentração de paraquate no sobrenadante após o equilíbrio ser atingido (mg L^{-1}), no tempo zero de exposição à radiação; $C_{eq(t)}$ é a concentração de paraquate no sobrenadante no tempo t (mg L^{-1}) e $\%Ads$ é a porcentagem de adsorção calculada nos ensaios de equilíbrio de adsorção.

A **Figura 19** apresenta as curvas de cinética de fotodegradação, após aplicação da **Equação 18** aos resultados experimentais. As argilas modificadas com TiO_2 são as que apresentam maior eficiência na fotodegradação do herbicida em comparação à Na-bent, entretanto, as argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent degradam uma quantidade menor. Inicialmente as cinéticas de degradação para as diferentes argilas se assemelham, mas com a evolução do experimento as argilas Ti-Bent e Ti/Zn-Bent passam a apresentar um Q_f maior em relação a argila Na-Bent, com a Ti-Bent sendo a mais eficiente. Este resultado é atribuído a afinidade do paraquate pelo material, que é aumentada com a modificação da argila, como observado pelos parâmetros k_2 e K_L de cinética e equilíbrio de adsorção, respectivamente. Nas condições experimentais, as argilas modificadas com Al/Fe, que apresentam menores valores de $Q_{\text{máx}}$ de adsorção e uma menor afinidade pelo herbicida (menores k_2 e K_L), apresentam também uma menor eficiência na fotodegradação do paraquate.

Mediante análise comparativa dos dados experimentais observa-se que a Na-bent apresentou um rendimento considerável, resultado atribuído também a sua capacidade adsorviva frente ao herbicida paraquate.

O resultado de Q_f foi utilizado como um parâmetro quantitativo, porém, para calcular a concentração exata de paraquate fotodegradada, seria necessário a realização de estudos de adsorção em um amplo espectro de concentração inicial do herbicida, aplicando cálculos derivativos para determinação de uma constante de correção que considere a variação da concentração adsorvida com a variação da concentração do meio.

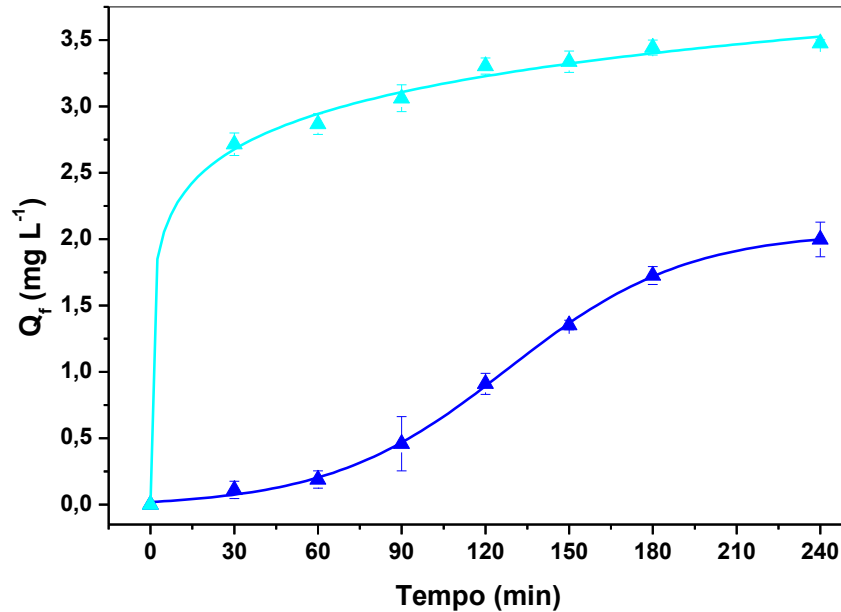
Figura 19. Quantidade de paraquate fotodegradada pelas diferentes argilas. (■) Na-Bent, (●)Ti-Bent, (▲)Ti/Zn-Bent, (▼) Al/Fe-Bent, e (◆) Al/Fe.Cu-Bent. $[PQ^{2+}]_i = 5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[Argila] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, a temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

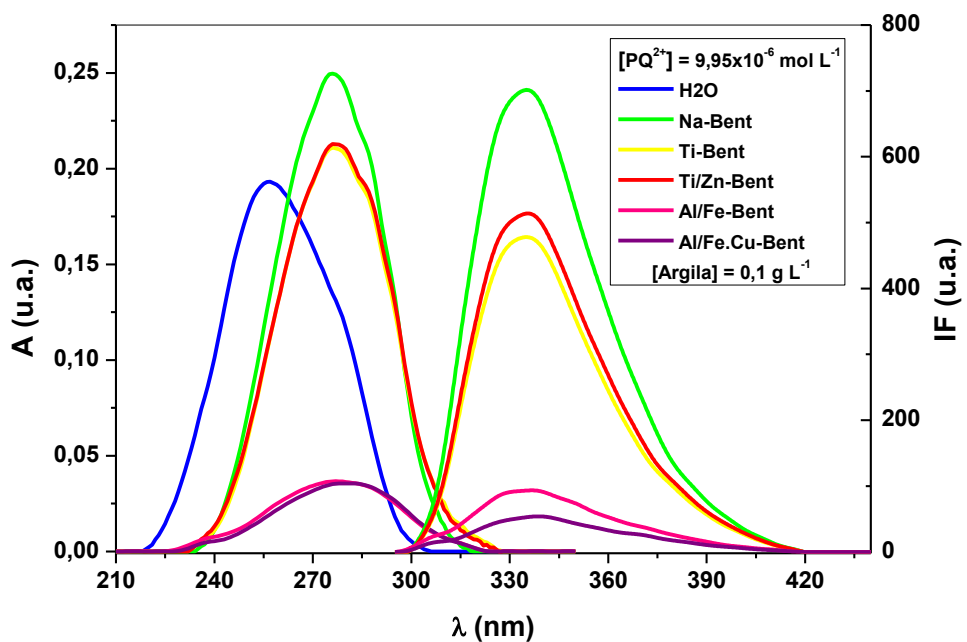
Outra variável analisada foi o efeito da concentração inicial de paraquate na cinética de fotodegradação. A **Figura 20** mostra as curvas de cinética de fotodegradação do herbicida paraquate em diferentes concentrações iniciais, utilizando a argila Ti/Zn-Bent, após aplicação da **Equação 18** aos resultados experimentais. Observa-se que o Q_f aumenta consideravelmente quando a concentração inicial diminui em um fator 1/4. A porcentagem de remoção também aumenta, de 70% para 96%, após 4 horas de exposição. Este fenômeno é explicado pois como o paraquate em água exibe $\lambda_{m\acute{a}x}$ de absorção em 257 nm (**Figura 21**) ele absorve a radiação UV emitida pela lâmpada em 254 nm. Portanto quando a concentração de paraquate em água é menor a eficiência de fotodegradação é maior. Dessa forma, em concentração elevada de paraquate, o poluente compete com o fotocatalisador pela radiação incidente no sistema, diminuindo a formação de radicais hidroxila, fenômeno comumente observado em experimentos de fotodegradação de corantes (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).

Figura 20. Quantidade de paraquate fotodegradada pela argila Ti/Zn-Bent em diferentes concentrações iniciais. (▲) $[PQ^{2+}]_i = 5,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (▲) $[PQ^{2+}]_i = 4,44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $[Argila] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, a temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21. Espectros de absorção e emissão de fluorescência no UV-Vis dos sistemas paraquate-água e paraquate-suspensão(ões) de argila(s). O paraquate não apresenta emissão de fluorescência em água, porém quando adsorvido em argila, seu espectro sofre um deslocamento batocrômico e o compósito paraquate-argila passa a emitir radiação, indicando a formação de espécies mais estáveis. $[PQ^{2+}]_i = 9,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $[Argila] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, a temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

5. Conclusão

Os resultados de caracterização dos materiais mostram que os métodos de síntese empregados promoveram a modificação estrutural da argila e os materiais obtidos são classificados como materiais híbridos.

O método de modificação utilizando os géis de TiO_2 e TiO_2/ZnO foi eficiente na fixação desses óxidos na estrutura da argila. Além disso, o método manteve propriedades importantes da bentonita, como elevada capacidade de troca catiônica, expansibilidade em suspensão aquosa e sítios ácidos em termos de acidez de Bronsted. Contudo, o método não promove um aumento significativo do espaçamento basal (d_{001}) da argila.

As argilas modificadas com óxidos mistos de Al/Fe apresentaram lamelas fixas, diminuição dos sítios ácidos de Bronsted e baixa CTC em relação aos demais materiais estudados no trabalho. O aumento do espaçamento interlamelar não foi observado, sendo necessário um estudo sobre a influência da etapa de liofilização na pilarização de argilas.

A investigação térmica dos compósitos paraquate-argila mostra que:

- Para as argilas Na-Bent, Ti-Bent e Ti/Zn-Bent a adsorção ocorre preferencialmente na região interlamelar.
- Para as argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent a adsorção ocorre quase que exclusivamente na superfície dos materiais, indicando que um tratamento térmico seria eficiente na recuperação do material após adsorção do paraquate, visto que o herbicida é eliminado em temperaturas inferiores ao evento de desidroxilação do material.

Os ensaios de adsorção mostraram alta capacidade adsortiva para as argilas investigadas, no entanto a adsorção é superior na argila não modificada. A partir dos resultados foi possível observar:

- Adsorção rápida, com o equilíbrio sendo estabelecido entre 30 e 45 min.
- Mecanismo de interação entre o adsorvente ocorre preferencialmente por troca catiônica, entretanto as interações de van der Waals também exercem significativa influencia no processo.

Os resultados dos experimentos de fotodegradação mostram que:

- As argilas responderam a lâmpada germicida de 15W.

- As argilas modificadas com TiO_2 foram as que degradaram uma quantidade maior do herbicida paraquate, sendo a Ti-Bent a que apresentou melhor rendimento.
- Nas condições experimentais as argilas Al/Fe-Bent e Al/Fe.Cu-Bent, degradaram uma quantidade menor de paraquate em relação a argila não modificada. A capacidade adsortiva e as condições experimentais podem estar relacionadas a esses resultados.
- A quantidade de paraquate degradado diminui com o aumento de sua concentração inicial.
- Este trabalho pode conduzir a novos estudos que investiguem as condições ideais para a fotodegradação do paraquate utilizando esses materiais. pH e temperatura do meio reacional, razão paraquate/catalisador, uso de aditivos como H_2O_2 , influência da natureza e potência da fonte de radiação bem como o tipo da radiação incidente (ultravioleta e visível) podem ser alguns dos fatores investigados. O trabalho também pode conduzir a experimentos que utilizem esses materiais na fotodegradação de outros compostos orgânicos persistentes, que apresente características físico químicas diferentes das que o paraquate apresenta.

6. Referências

- ACEMANA, S.; LAHAV, N.; YARIV, S. A thermo-FTIR-spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks. **Thermochimica Acta**, v. 341, n. 340-341, p. 349–366, 1999.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 311–330, 2011.
- AIT SIDHOUM, D.; SOCÍAS-VICIANA, M. M.; UREÑA-AMATE, M. D.; DERDOUR, A.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; DEBBAGH-BOUTARBOUCH, N. Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 441–448, 2013.
- AL-ANBER, Z.; AL-ANBER, M. Thermodynamics and kinetic studies of iron(III) adsorption by Olive cake in a batch system. **Journal of the Mexican Chemical**, v. 52, n. 2, p. 108–115, 2008.
- AMONDHAM, W.; PARKPIAN, P.; POLPRASERT, C.; DELAUNE, R. D.; JUGSUJINDA, A. Paraquat adsorption, degradation, and remobilization in tropical soils of Thailand. **Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes**, v. 41, n. 5, p. 485–507, 2006.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Consulta Pública nº 72, de 29 de setembro de 2014**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7a2e9d8045aca28ea1e4afa9166895f7/Consulta+P%C3%BAblica+n%C2%B0+72+GGTOX+atual.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 7 maio. 2015.
- AZEJJEL, H.; DEL HOYO, C.; DRAOUI, K.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1151–1158, 2009.
- KNIGHT, B. A. G.; TOMLINSON, T. E. The Interaction Of Paraquat (1,1-Dimethyl-4,4-Dipyridylum Dichloride) With Mineral Soils. **Journal of Soil Science**, v. 18, n. 2, p. 233–243, 1967.
- BACHIR, C.; LAN, Y.; MEREACRE, V.; POWELL, A. K.; BENDER KOCH, C.; WEIDLER, P. G. Magnetic Titanium-Pillared Clays (Ti-M-PILC): Magnetic Studies and Mössbauer Spectroscopy. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 4, p. 433–443, 2009.
- BANKOVIĆ, P.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; MOJOVIĆ, Z.; JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; PEROVIĆ, M.; SPASOJEVIĆ, V.; JOVANOVIĆ, D. Synthesis and characterization of bentonites rich in beidellite with incorporated Al or Al–Fe oxide pillars. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 247–256, 2013.

BARRAULT, J.; ABDELLAOUI, M.; BOUCHOULE, C.; MAJESTÉ, A.; TATIBOUËT, J. M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 4, p. L225–L230, 2000.

BAYRAM, H.; ÖNAL, M.; YILMAZ, H.; SARIKAYA, Y. Thermal analysis of a white calcium bentonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 3, p. 873–879, 5 jan. 2010.

BERGMANE, K.; O'KONSKI, C. T. A. Spectroscopic Study Of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes With Montmorillonite. **J. Phys. Chem.**, v. 67, p. 2169–2177, 1963.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 140, n. 2, p. 114–31, 2008.

BOURBIA, a; BOULKHESSAIM, S.; BEDBOUDI, H.; DRAISSIA, M. Phase transformation in rapidly solidified Al–Al₂O₃ alloys by high-frequency melting. **Physica Scripta**, v. 85, n. 5, p. 1-4, 2012.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JÚNIOR, A. V.; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 43, n. 2, p. 390–398, 2012.

BROMILOW, R. H. Paraquat and sustainable agriculture. **Pest management science**, v. 60, n. 4, p. 340–9, 2004.

BUS, J. S.; AUST, S. D.; GIBSON, J. E. Paraquat toxicity: proposed mechanism of action involving lipid peroxidation. **Environmental health perspectives**, v. 16, p. 139–46, 1976.

CATRINESCU, C.; ARSENE, D.; APOPEI, P.; TEODOSIU, C. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. **Applied Clay Science**, v. 58, n. 3, p. 96–101, 2012.

CENENS, J.; SCHOONHEYDT, R. A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, a n d barasym in aqueous suspension. v. 36, n. 3, p. 214–224, 1988.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. de. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

CHEN, D.; ZHU, Q.; ZHOU, F.; DENG, X.; LI, F. Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite. **Journal of hazardous materials**, v. 235-236, p. 186–193, 2012.

CHEN, Q.; WU, P.; LI, Y.; ZHU, N.; DANG, Z. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite

under visible irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 2-3, p. 901–8, 15, 2009.

COELHO, T. C. **Estudos de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina - Centro De Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005, Diário Oficial**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 7 maio. 2015.

DAMARDJI, B.; KHALAF, H.; DUCLAUX, L.; DAVID, B. Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II. Photocatalytic degradation of a textile azo dye. **Applied Clay Science**, v. 45, n. 1-2, p. 98–104, 2009.

DAUD, N. K.; AHMAD, M. A.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe – Montmorillonite K10 catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 111–116, 2010.

DE LEÓN, M. a.; CASTIGLIONI, J.; BUSSI, J.; SERGIO, M. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 600–605, abr. 2008.

DHAOUADI, A.; ADHOUM, N. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 227–235, 9 jun. 2010.

DINIS-OLIVEIRA, R. J.; DUARTE, J. a; SÁNCHEZ-NAVARRO, A.; REMIÃO, F.; BASTOS, M. L.; CARVALHO, F. Paraquat poisonings: mechanisms of lung toxicity, clinical features, and treatment. **Critical reviews in toxicology**, v. 38, n. 1, p. 13–71, 2008.

DRAOUI, K.; DENOYEL, R.; CHGOURA, M.; ROUQUEROL, J. Adsorption of paraquat on minerals: a thermodynamic study. **Journal of thermal analysis**, v. 58, p. 597–606, 1999.

EL-BAYAA, a a; BADAWY, N. a; ALKHALIK, E. A. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2-3, p. 1204–9, 2009.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/dwstandards2012.pdf>>. Acesso em: 7 maio. 2015.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002.

FARIA, N. M. X. Modelo de desenvolvimento , agrotóxicos e saúde : prioridades para uma agenda de pesquisa e ação (Priorities for research and action agenda). **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 37, n. 125, p. 31–39, 2012.

FENG, J.; WONG, R. S. K.; HU, X.; YUE, P. L. Discoloration and mineralization of Orange II by using Fe³⁺-doped TiO₂ and bentonite clay-based Fe nanocatalysts. **Catalysis Today**, v. 98, n. 3, p. 441–446, 2004.

FERNÁNDEZ, M.; IBÁÑEZ, M.; PICÓ, Y.; MAÑES, J. Spatial and Temporal Trends of Paraquat, Diquat, and Difenzoquat Contamination in Water from Marsh Areas of the Valencian Community (Spain). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 35, n. 3, p. 377–384, 1998.

FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, I.; MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L. Use of Granular Bentonite in the Removal of Mercury(II), Cadmium(II) and Lead(II) from Aqueous Solutions. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 215, n. 1-4, p. 239–249, 2010.

GALEANO, L. A.; GIL, A.; VICENTE, M. A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 271–281, 2010.

GARCIA, J. C.; DE SOUZA FREITAS, T. K. F.; PALÁCIO, S. M.; AMBRÓSIO, E.; SOUZA, M. T. F.; SANTOS, L. B.; DE CINQUE ALMEIDA, V.; DE SOUZA, N. E. Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂) in the species *Artemia salina* L. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 3, p. 2179–2187, 2013.

GILES, C.; D'SILVA, A.; EASTON, I. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm Part. II. Experimental Interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 766–778, 1974.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **J. Soc. Dyers Colourists**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1-3, p. 174–185, 2008.

GRIM, R. E. Modern Concepts of Clay Materials. **The Journal of Geology**, v. 50, n. 3, p. 225-275, 1942.

GUÉGAN, R.; GIOVANELA, M.; WARMONT, F.; MOTELICA-HEINO, M. Nonionic organoclay: A “Swiss Army knife” for the adsorption of organic micro-pollutants? **Journal of colloid and interface science**, v. 437C, p. 71–79, 2014.

HALFON, E.; GALASSI, S.; BRÜGGEMANN, R.; PROVINI, a. Selection of priority properties to assess environmental hazard of pesticides. **Chemosphere**, v. 33, n. 8, p. 1543–1562, 1996.

HAN, Y-S.; LEE, S-Y.; YANG, J-H.; SOO HWANG, H.; PARK, I. Paraquat release control using intercalated montmorillonite compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 460–463, 2010.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 41, p. 9002–9017, 2010.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. a.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 10–26, 2010.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, n. 3-4, p. 225–243, 2001.

HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998.

HONGYAN, X.; XINGTONG, C. A Thermal Study of Al-Pillared Montmorillonites. **Advanced Materials Research**, v. 187, p. 112–116, 2011.

KIM, S-J.; GIL, H-W.; YANG, J-O.; LEE, E-Y.; HONG, S-Y. The clinical features of acute kidney injury in patients with acute paraquat intoxication. **Nephrology, dialysis, transplantation: official publication of the European Dialysis and Transplant Association - European Renal Association**, v. 24, n. 4, p. 1226–1232, 2009.

KLÁN, P.; WIRZ, J. **Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice**. First Edit ed. Wiley, Chichester, 2009.

LI, D.; LI, C.; SUZUKI, K. Applied Clay Science Catalytic oxidation of VOCs over Al- and Fe-pillared montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 77-78, p. 56–60, 2013.

LI, Y.; YAO, G.; MA, C.; GONG, M.; YU, C.; JIE, N. Determination of Paraquat in Water, Rice, and Urine Samples by Resonance Light Scattering Technique with DNA. **Analytical Letters**, v. 44, n. 4, p. 709–716, 2011.

LI, Z.; SHENG, J.; WANG, Y.; XU, Y. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254-255, n. 1, p. 18–25, 2013.

LIN, K-Y. A.; YANG, H.; LEE, W-D.; TSAO, K-Y. A magnetic fluid based on covalent-bonded nanoparticle organic hybrid materials (NOHMs) and its decolorization application in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, p. 50–59, 2015.

LORING, J.; YU, P.; PHILLIPS, B. L.; CASEY, W. H. Activation volumes for oxygen exchange between the $\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}(\text{aq})$ (GaAl_{12}) polyoxocation and aqueous solution from variable pressure ^{17}O NMR spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 13, p. 2791–2798, 2004.

MANOVA, E.; ARANDA, P.; ANGELES MARTÍN-LUENGO, M.; LETAÏEF, S.; RUIZ-HITZKY, E. New titania-clay nanostructured porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1-3, p. 252–260, 2010.

MARCO-BROWN, J. L.; ARECO, M. M.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 449, p. 121–128, 2014.

MARCONE, G. P. S.; OLIVEIRA, Á. C.; ALMEIDA, G.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ecotoxicity of TiO_2 to *Daphnia similis* under irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 436–442, 2012.

MARTÍ, A. a.; PARALITICI, G.; MALDONADO, L.; COLÓN, J. L. Photophysical characterization of methyl viologen ion-exchanged within a zirconium phosphate framework. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 5, p. 1535–1542, 2007.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 34, n. 2, p. 175–186, 2013.

MOURA, C. P.; VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; COSTA, L. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; DIAS, F. S.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 2, p. 626–34, 2011.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite- sepiolite, and common clays**. First ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre Corantes e Argilas em Suspensão Aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818–824, 2000.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; SARTORI, R. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, n. 2, p. 254–259, 2002.

NIKOLOPOULOU, A.; PAPOULIS, D.; KOMARNENI, S.; TSOLIS-KATAGAS, P.; PANAGIOTARAS, D.; KACANDES, G. H.; ZHANG, P.; YIN, S.; SATO, T. Solvothermal

preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 4, p. 363–368, 2009.

OKOYE, I. P.; OBI, C. Synthesis and Characterization of Al-Pillared Bentonite Clay Minerals. **Research Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 7-12, p. 447–450, 2011.

PAN EUROPE. **Paraquat Watch: Analysis**. Disponível em: <<http://www.pan-europe.info/Archive/Paraquat/analysis.html>>. Acesso em: 7 de maio de 2015.

PAN EUROPE. **Paraquat Watch: Global Status**. Disponível em: <<http://www.pan-europe.info/Archive/Paraquat/banned.html>>. Acesso em: 7 de maio de 2015.

PARAQUAT INFORMATION CENTER. **Regulation**. Disponível em: <<http://paraquat.com/print/safety/regulation>>. Acesso em: 7 de maio de 2015.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNES, V. Materiales Laminares Pilareados - Preparación y propiedades.pdf. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 693–709, 1999.

POSECION, N. C.; OSTREA, E. M.; BIELAWSKI, D. M. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride-nickel chloride chemical reduction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). **Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences**, v. 862, n. 1-2, p. 93–9, 2008.

RAUPACH, M.; EMERSON, W. W.; SLADE, P. G. The arrangement of paraquat bound by vermiculite and montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 69, n. 3, p. 398–408, 1979.

ROBERTS, T. R.; DYSON, J. S.; LANE, M. C. G. Deactivation of the biological activity of paraquat in the soil environment: A review of long-term environmental fate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 3623–3631, 2002.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, N.; SEVILLA, M. T.; CUEVAS, J.; RODRÍGUEZ, M.; PROCOPIO, J. R. Interaction of organic contaminants with natural clay type geosorbents: potential use as geologic barrier in urban landfill. **Journal of environmental management**, v. 95 Suppl, p. S182–7, 2012.

SANTOS, M. S. F.; ALVES, a.; MADEIRA, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 279–290, 2011.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of hazardous materials**, v. 149, n. 2, p. 283–91, 2007.

SCHMITT, G. C.; PANIZ, C.; GROTO, D.; VALENTINI, J.; SCHOTT, K. L.; POMBLUM, V. J.; GARCIA, S. C. Aspectos gerais e diagnóstico clinicolaboratorial da intoxicação por paraquat. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 42, n. 4, p. 235–243, 2006.

SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution. **Journal of colloid and interface science**, v. 287, n. 1, p. 1–5, 2005.

SERRA, A.; DOMINGOS, F.; PRATA, M. Intoxicação por paraquat. **Acta medica Portuguesa**, v. 16, p. 25–32, 2003.

SHEN, B.; MA, H.; YAO, Y. Mn-CeO_x/Ti-PILCs for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 499–506, 2012.

SIGMA-ALDRICH. **MSDS: α -Alumina SIGMA-ALDRICH (BCR[®] certified Reference Material)**. Disponível em:

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/bcr171?lang=pt®ion=BR>>.

Acessado em: 7 de maio de 2015.

SILVA, V. P.; PASCHOALINO, M. P.; GONÇALVES, M. C.; FELISBERTI, M. I.; JARDIM, W. F.; YOSHIDA, I. V. P. Silicone rubbers filled with TiO₂: Characterization and photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 395–400, 2009.

SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (kd) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de são paulo**. Tese (Doutorado em Agronomia), 2004. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

TABAK, a.; AFSIN, B.; AYGUN, S. F.; KOKSAL, E. Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 2, p. 377–382, 2006.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida Padron[®] por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1830–1834, 2007.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; HSIEN, K. J. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 1, p. 29–34, 2003.

TURNER, L. **Memorandum (EPA)**. 2002. Disponível em:

<http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/ne_paraquat.pdf>. Acessado em: 7 de maio de 2015.

TYSZCZUK-ROTKO, K.; BĘCZKOWSKA, I.; NOSAL-WIERCIŃSKA, A. Simple, selective and sensitive voltammetric method for the determination of herbicide (paraquat) using a bare boron-doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 50, p. 86–90, 2014.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, a. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, a. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: Fotocatálise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Ecletica Quimica**, v. 30, n. 4, p. 7–12, 2005.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 941–7, 2009.

VREYSEN, S.; MAES, A. Influence of pH on the aluminum speciation in freeze-dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites. **Applied Clay Science**, v. 33, n. 3-4, p. 260–268, 2006.

WALLIS, P. J.; GATES, W. P.; PATTI, A. F.; SCOTT, J. L.; TEOH, E. Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite. **Green Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 980, 2007.

WANG, X.; WU, Z.; WANG, Y.; WANG, W.; WANG, X.; BU, Y.; ZHAO, J. Adsorption-photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO₂/bamboo charcoal under visible light irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 262C, p. 16–24, 2013.

WANG, LAWRENCE K.; HUNG, YOUNG-TSE; SHAMMAS, N. K. (ed.). **Advanced physicochemical treatment processes**. Totowa, New Jersey: Humana Press Inc., 2007. 697 p.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695–704, 2004.

XU, T.; LIU, Y.; GE, F.; LIU, L.; OUYANG, Y. Application of response surface methodology for optimization of azocarmine B removal by heterogeneous photo-Fenton process using hydroxy-iron–aluminum pillared bentonite. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 926–932, 2013.

YAN, L.; XU, Y.; YU, H.; XIN, X.; WEI, Q.; DU, B. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1-3, p. 244–50, 2010.

YANG, S.; LIANG, G.; GU, A.; MAO, H. Synthesis of TiO₂ pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intra-gallery templating method. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 3948–3954, 2013.

ZENG, L.; WANG, S.; PENG, X.; GENG, J.; CHEN, C.; LI, M. Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 231–237, 2013.

ZHANG, G.; GAO, Y.; ZHANG, Y.; GUO, Y. Fe₂O₃-pillared rectorite as an efficient and stable fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6384–6389, 2010.

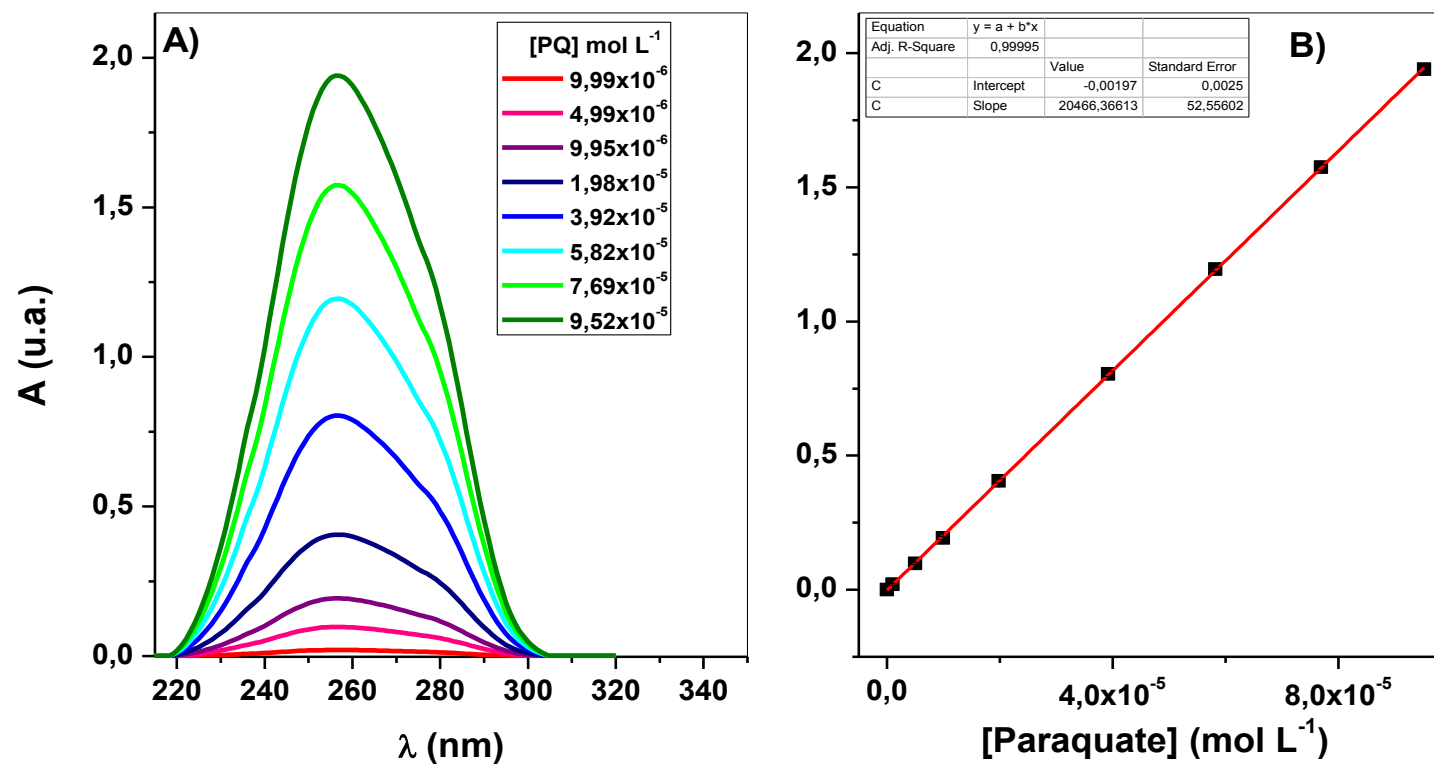
Anexo I**Tabela I.** pH das suspensões das argilas:

Argila	pH
Na-Bent	6,53 \pm 0,11
Ti-Bent	6,78 \pm 0,05
Ti/Zn-Bent	6,70 \pm 0,03
Al/Fe-Bent	6,79 \pm 0,06
Al/Fe.Cu-Bent	7,04 \pm 0,09

Fonte: Aatoria própria.

Anexo II

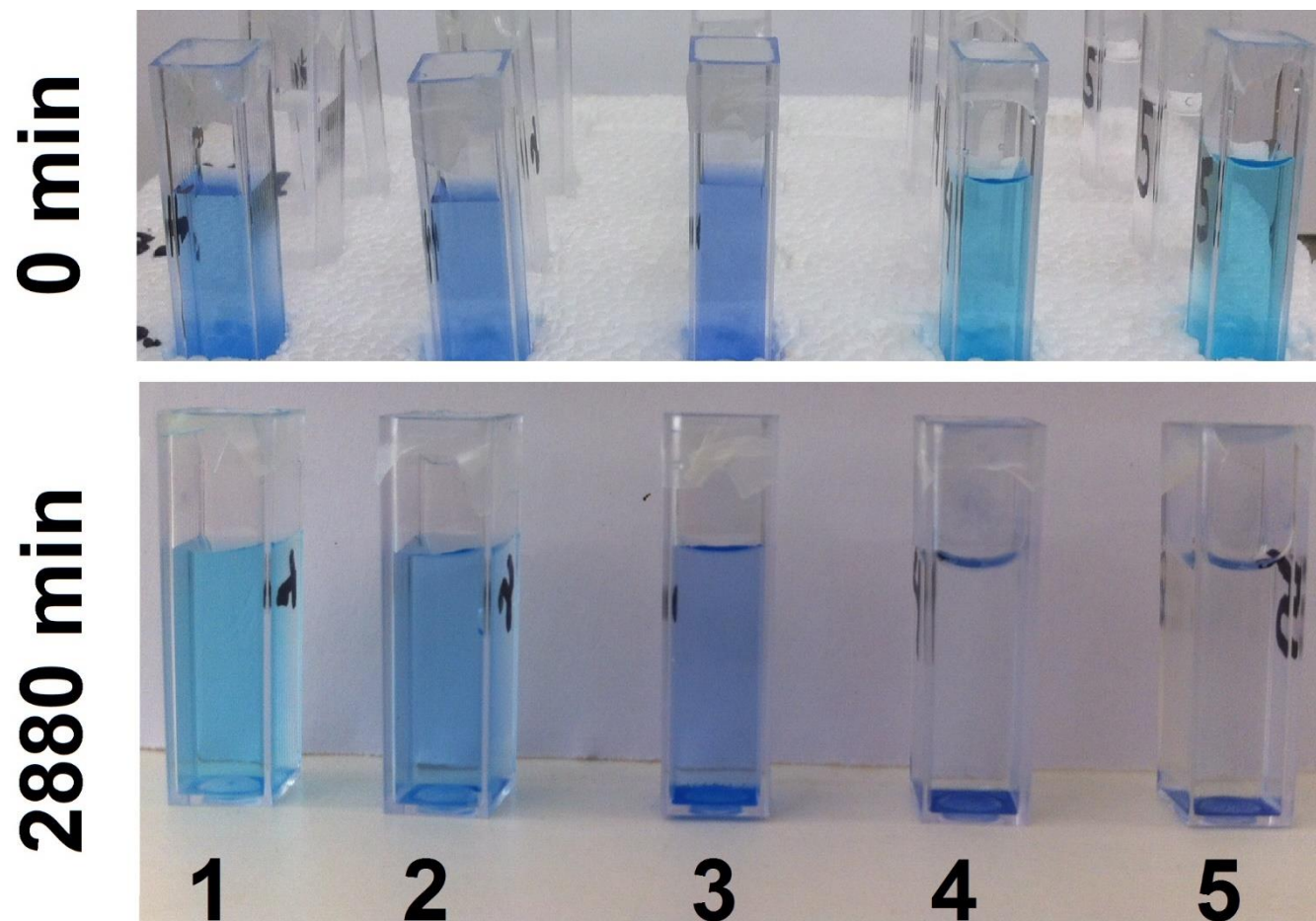
Figura I. Espectros de absorvância (A) do sistema paraquate-água, na faixa de concentração entre $9,99 \times 10^{-6}$ – $9,52 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e a respectiva curva analítica (B).



Fonte: Autoria própria.

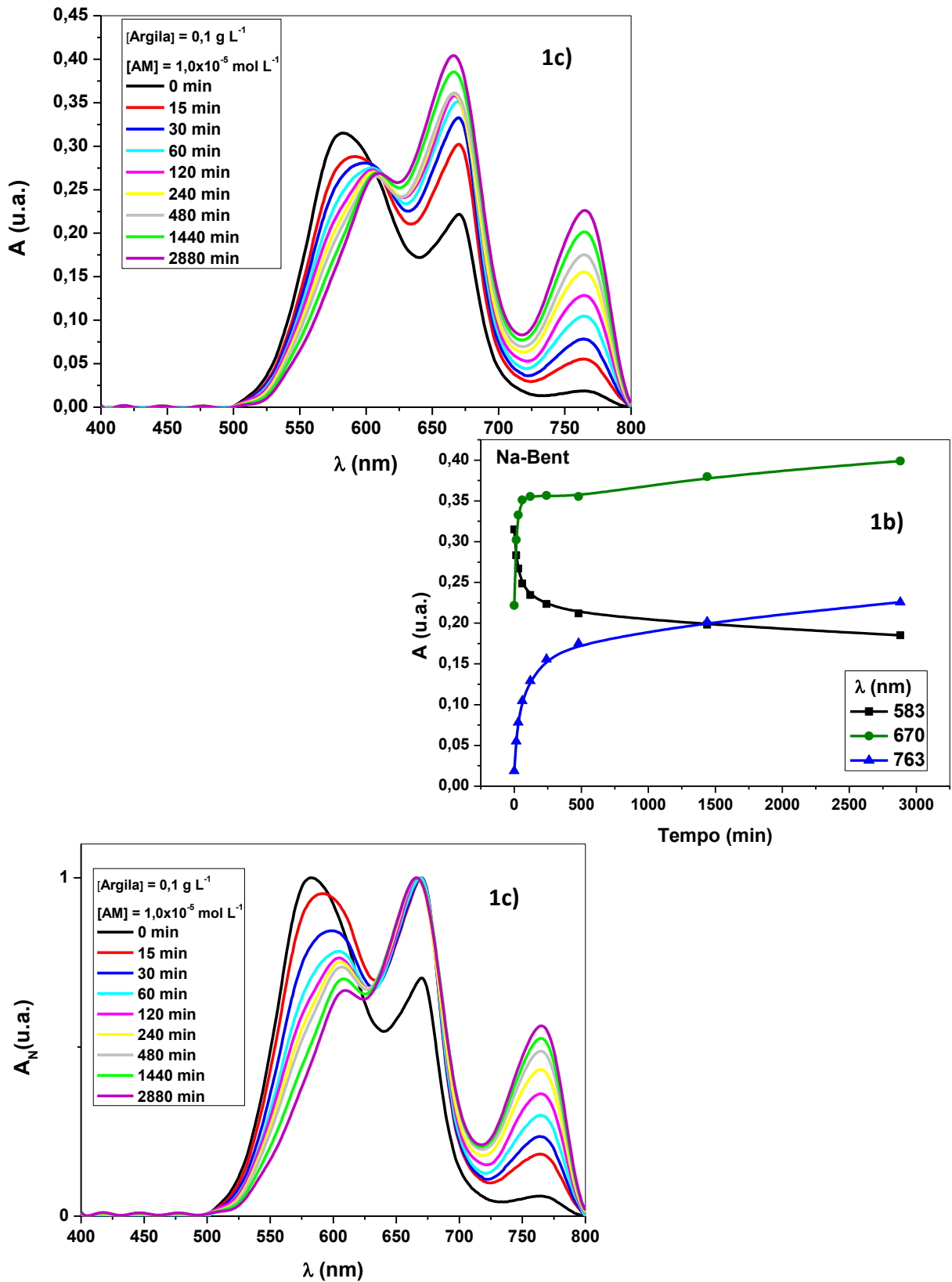
Anexo III

Figura II. Sistemas AM-Argila no início e no fim do experimento. Suspensões de: (1) Na-Bent; (2) Ti-Bent; (3) Ti/Zn-Bent; (4) Al/Fe-Bent; e (5) Al/Fe-Bent.



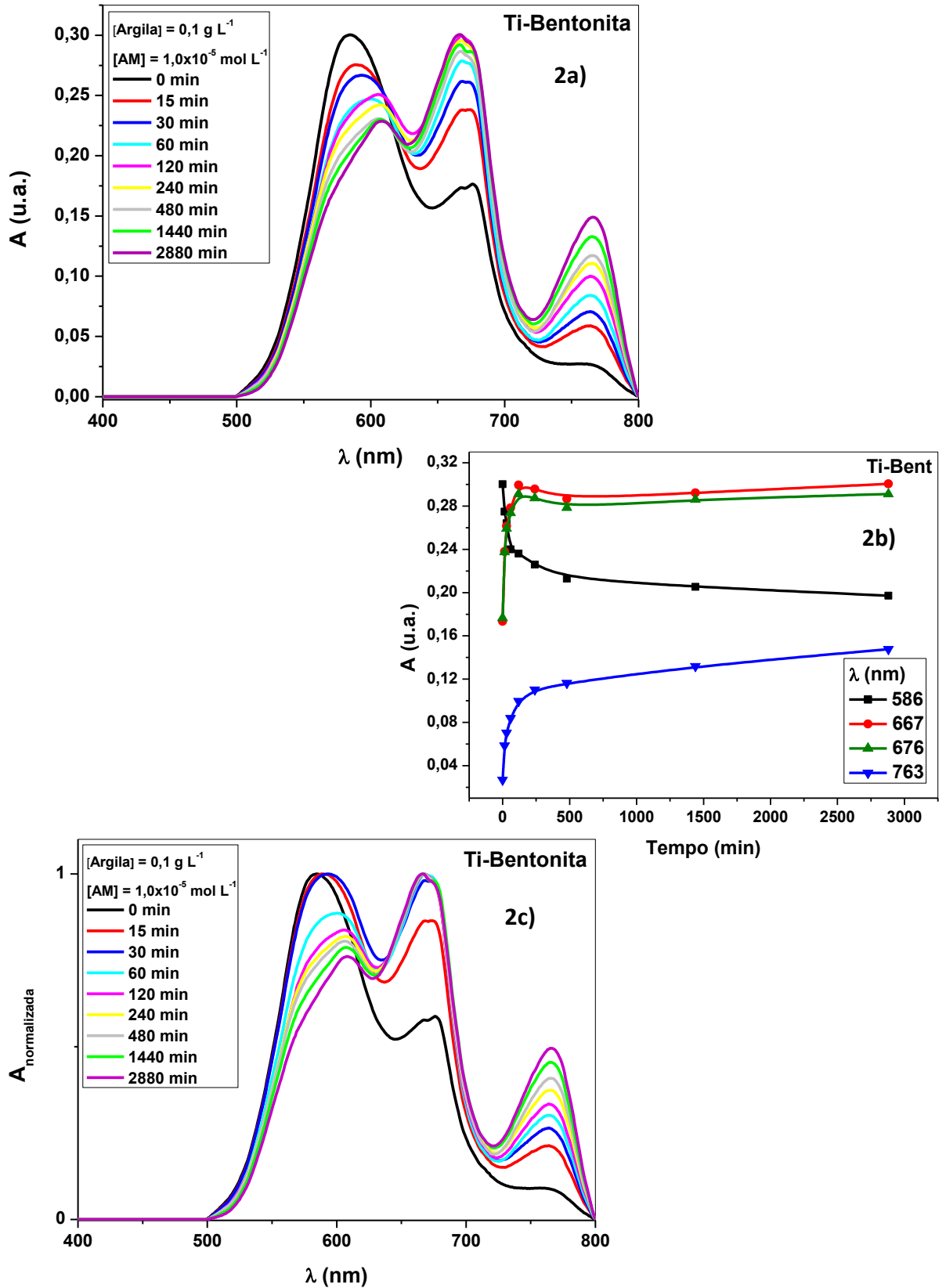
Fonte: Autoria própria.

Figura III. (1a) Espectros de absorvância do sistema AM-(Na-Bent) em função do tempo; (1b) Variação da intensidade de absorvância das principais bandas de absorção do sistema AM-(Na-Bent), em função do tempo; (1c) Espectros de absorvância normalizados dos sistema AM-(Na-Bent) em função do tempo.



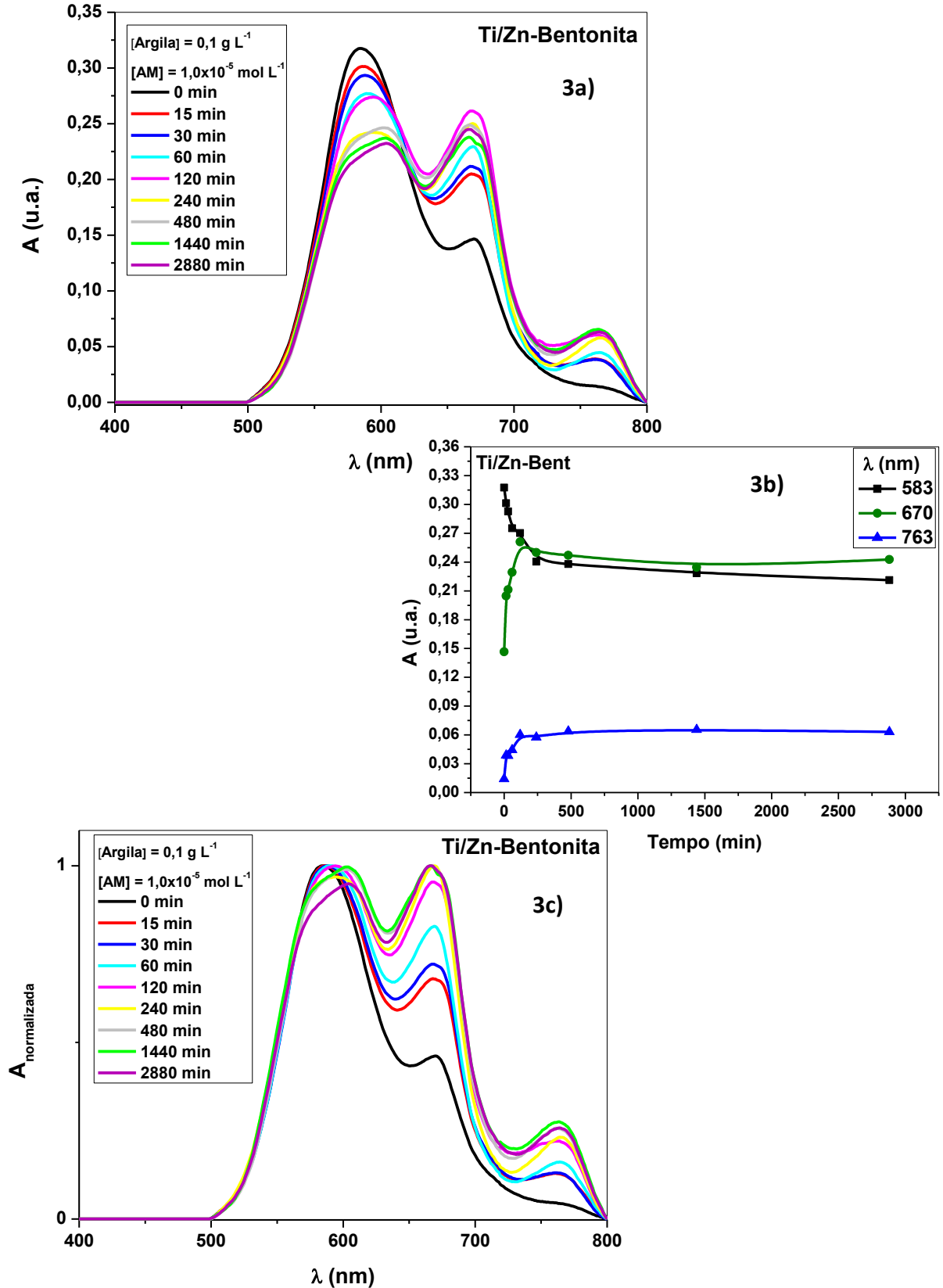
Fonte: Autoria própria.

Figura IV. (2a) Espectros de absorvância do sistema AM-(Ti-Bent) em função do tempo; (2b) Variação da intensidade de absorvância das principais bandas de absorção do sistema AM-(Ti-Bent), em função do tempo; (2c) Espectros de absorvância normalizados dos sistema AM-(Ti-Bent) em função do tempo.



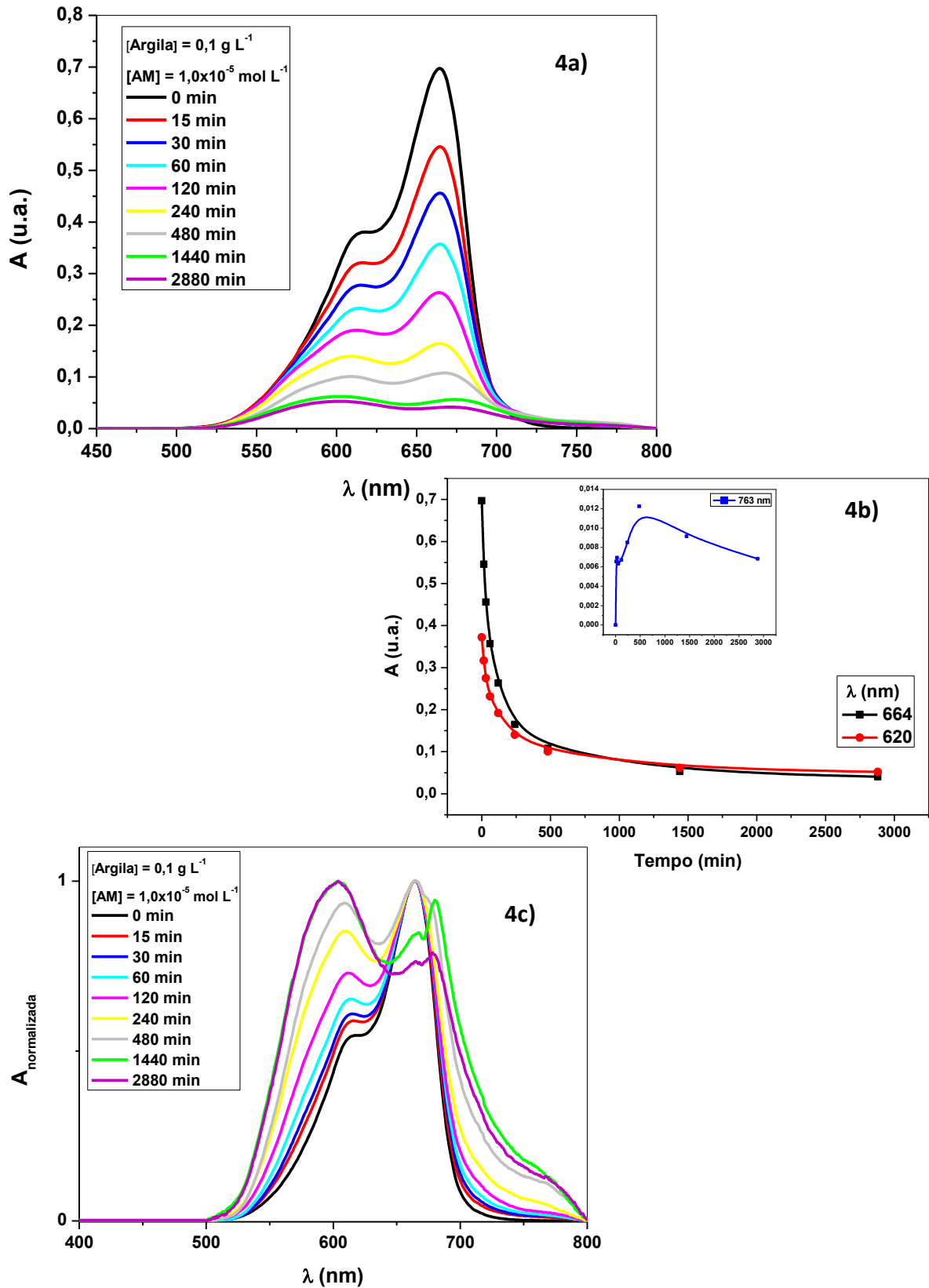
Fonte: Autoria própria.

Figura V. (3a) Espectros de absorvância do sistema AM-(Ti/Zn-Bent) em função do tempo; (3b) Variação da intensidade de absorvância das principais bandas de absorção do sistema AM-(Ti/Zn-Bent), em função do tempo; (3c) Espectros de absorvância normalizados dos sistema AM-(Ti/Zn-Bent) em função do tempo.



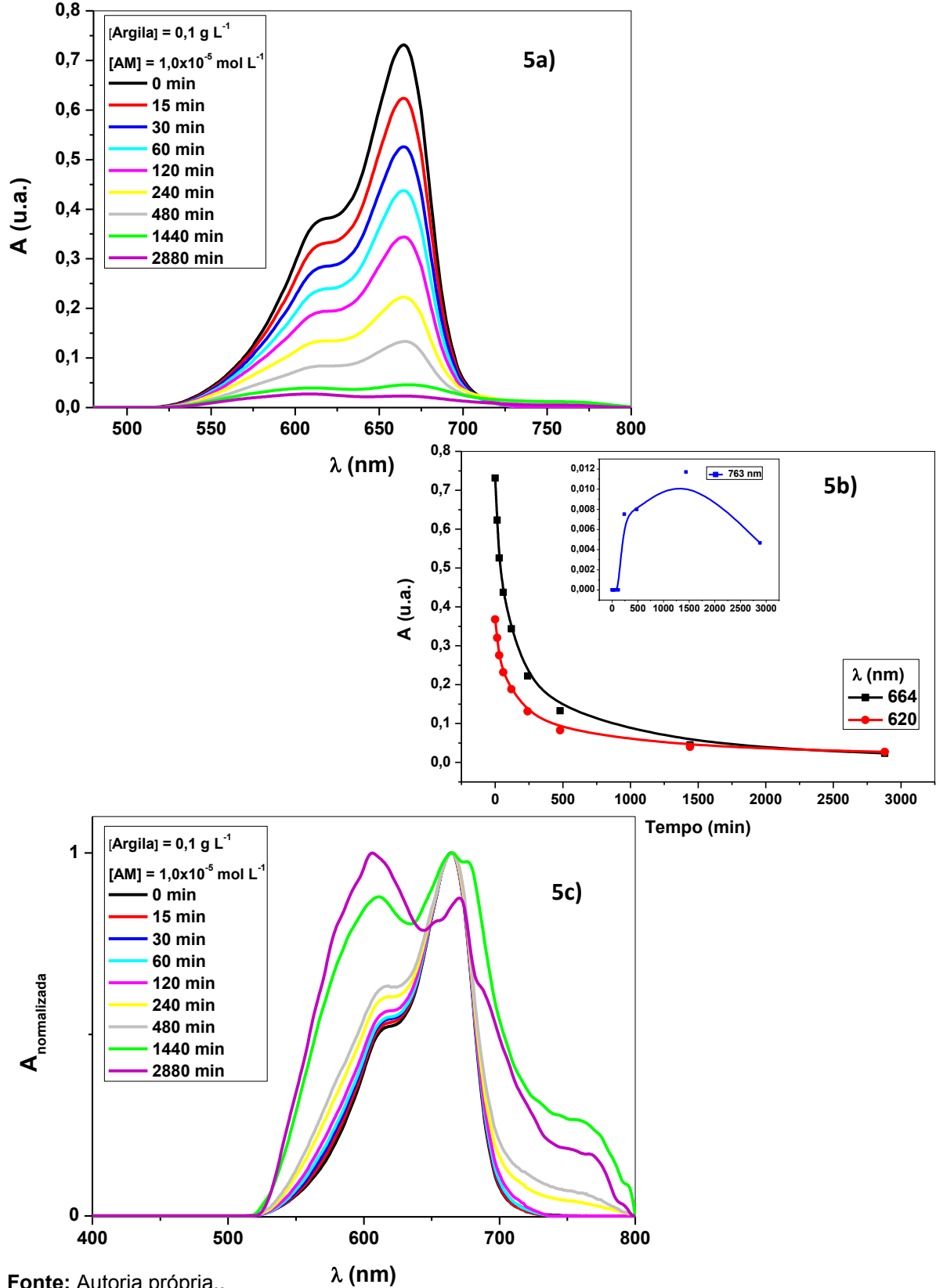
Fonte: Autoria própria.

Figura VI. (4a) Espectros de absorvância do sistema AM-(Al/Fe-Bent) em função do tempo; (4b) Variação da intensidade de absorvância das principais bandas de absorção do sistema AM-(Al/Fe-Bent), em função do tempo; (4c) Espectros de absorvância normalizados dos sistema AM-(Al/Fe-Bent) em função do tempo.



Fonte: Autoria própria.

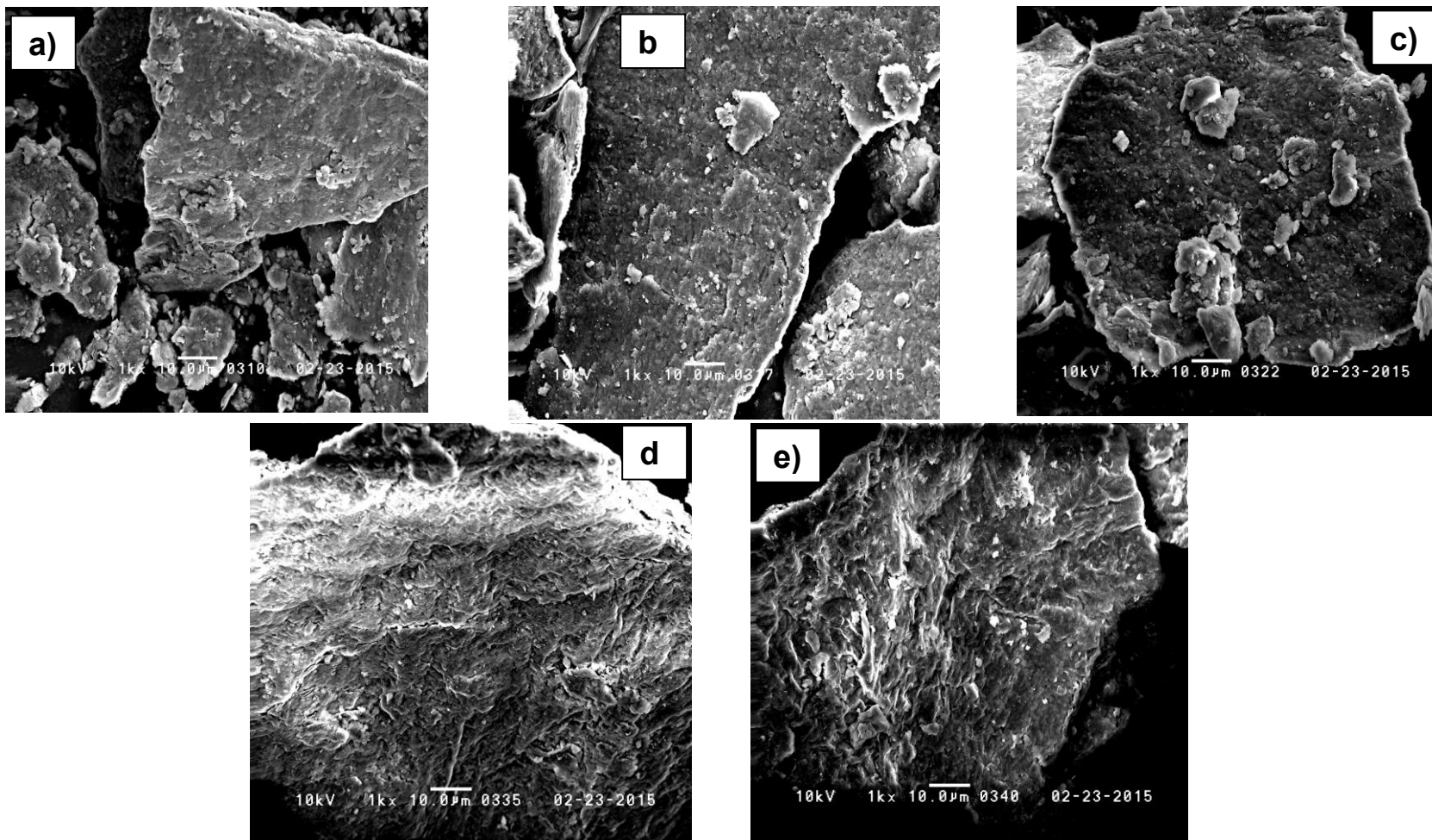
Figura VII. (5a) Espectros de absorvância do sistema AM-(Al/Fe.Cu-Bent) em função do tempo; (5b) Variação da intensidade de absorbância das principais bandas de absorção do sistema AM-(Al/Fe.Cu-Bent), em função do tempo; (5c) Espectros de absorvância normalizados dos sistema AM-(Al/Fe.Cu-Bent) em função do tempo



Fonte: Autoria própria..

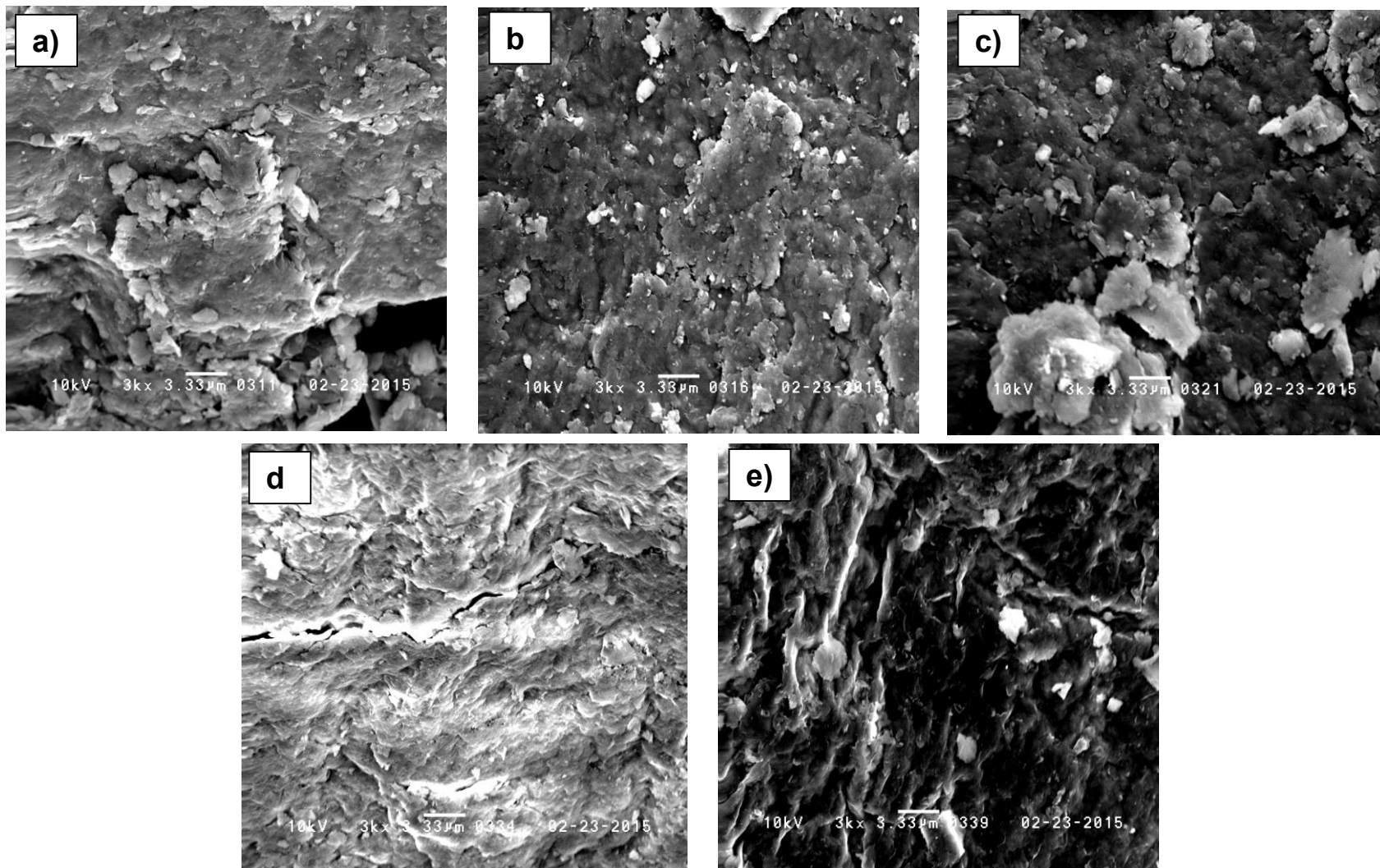
Anexo IV

Figura VIII. Micrografias obtidas por MEV, das argilas, com aumento de 1000x. Em a) Na – Bent; b) Ti – Bent; c) Ti/Zn – Bent; d) Al/Fe – Bent e; e) Al/Fe.Cu – Bent.



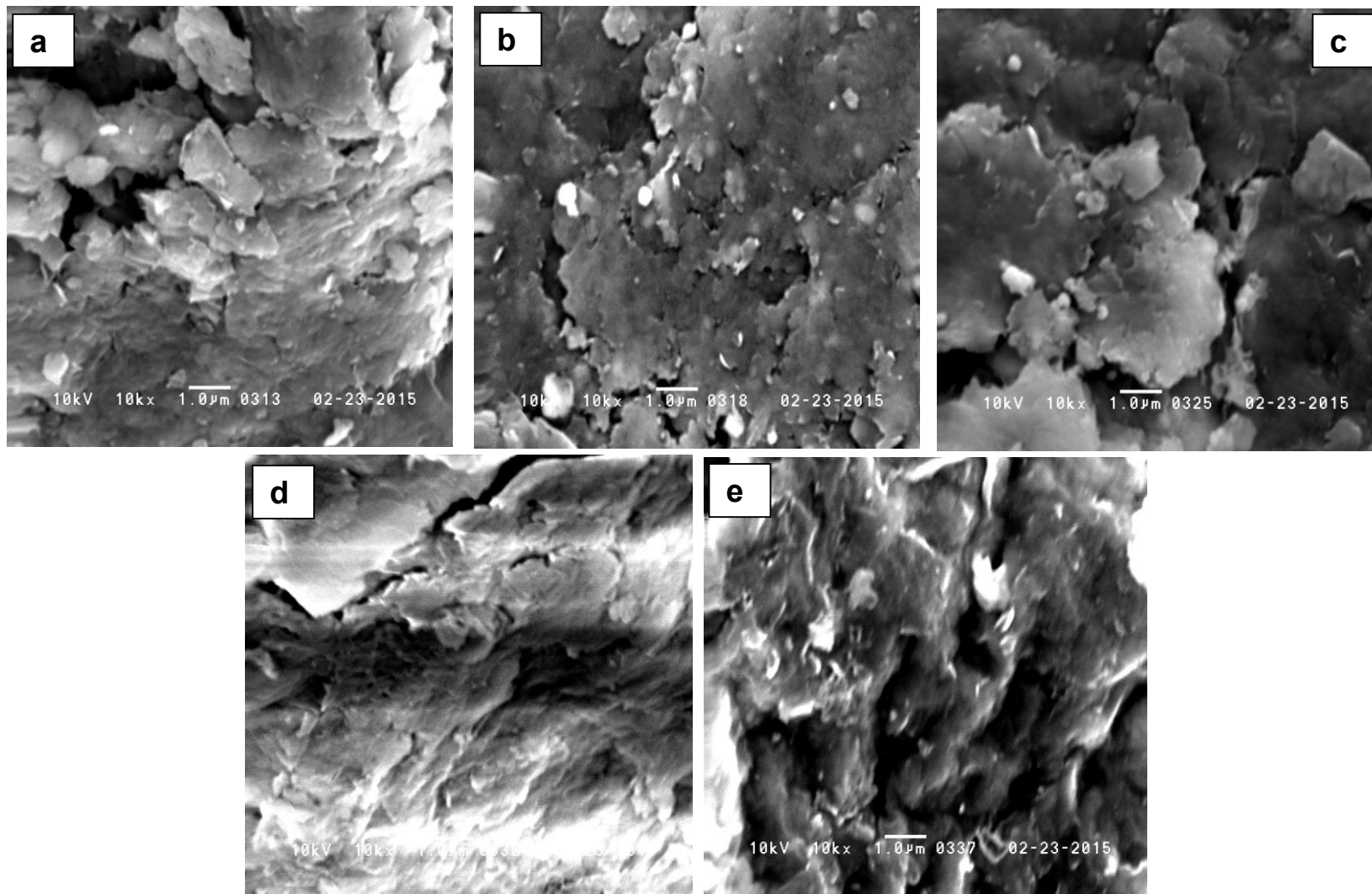
Fonte: Autoria própria.

Figura IX. Micrografias obtidas por MEV, das argilas, com aumento de 3000x. Em a) Na – Bent; b) Ti – Bent; c) Ti/Zn – Bent; d) Al/Fe – Bent e; e) Al/Fe.Cu – Bent.



Fonte: Autoria própria.

Figura X. Micrografias obtidas por MEV, das argilas, com aumento de 10000x. Em a) Na – Bent; b) Ti – Bent; c) Ti/Zn – Bent; d) Al/Fe – Bent e; e) Al/Fe.Cu – Bent.



Fonte: Autoria própria.