

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**Síntese e caracterização de HDLs ternários de óxido de ferro/MgCeAl/TiO<sub>2</sub> e de óxido de ferro/MgCeAl intercalado com dodecil sulfato e suas aplicações na fotodegradação do corante azul de metileno e adsorção de agroquímicos**

Filipe Carneiro Souza  
*Doctor Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2024**

**FILIPPE CARNEIRO SOUZA**

**Síntese e caracterização de HDLs ternários de óxido de ferro/MgCeAl/TiO<sub>2</sub> e de óxido de ferro/MgCeAl intercalado com dodecil sulfato e suas aplicações na fotodegradação do corante azul de metileno e adsorção de agroquímicos**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Carlos Roberto Bellato

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S729s  
2014

Souza, Filipe Carneiro, 1990-  
Síntese e caracterização de HDLs ternários de óxido de ferro/ MgCeAl /TiO<sub>2</sub> e de óxido de ferro/ MgCeAl intercalado com dodecil sulfato e suas aplicações na fotodegradação do corante azul de metileno e adsorção de agroquímicos / Filipe Carneiro Souza. – Viçosa, MG, 2014.  
1 tese eletrônica (122 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Carlos Roberto Bellato.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2014.  
Referências bibliográficas: f.42-44.  
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.687>  
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Cério. 3. Recuperação e remediação ambiental. I. Bellato, Carlos Roberto, 1963-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 661.35

**FILIFE CARNEIRO SOUZA**

**Síntese e caracterização de HDLs ternários de óxido de ferro/MgCeAl/TiO<sub>2</sub> e de óxido de ferro/MgCeAl intercalado com dodecil sulfato e suas aplicações na fotodegradação do corante azul de metileno e adsorção de agroquímicos**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 10 de julho de 2024.

Assentimento:

---

Filipe Carneiro Souza  
Autor

---

Carlos Roberto Bellato  
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 23/01/2025 às 21:23:32 e pelo orientador em 25/01/2025 às 21:51:28. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **DL3B.C3G6.A3DX** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico esta tese a todas as pessoas que me apoiaram de alguma maneira para que esta conquista pudesse ser alcançada

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz Cláudio e Arlinda, pelo apoio incondicional que sempre me forneceram ao longo da minha vida! Todo o caminho que eu trilhei até agora só me foi possível percorrer porque vocês o pavimentaram, e eu jamais serei capaz de demonstrar toda a minha gratidão por isso.

Ao meu irmão Mateus (in memorian), pelo apoio que sempre me deu (da sua própria maneira hahaha) e do orgulho que sei que você sentiria dessa minha conquista. Você vai sempre viver enquanto estiver vivo em minha memória.

Ao meu orientador Carlos Bellato, pela ajuda prática e intelectual nesta jornada. Pelo fornecimento de meios, métodos e motivos para tudo acontecer. Também ao técnico e colega de laboratório José Neto, que foi um grande companheiro em todo o processo de criação desta tese.

A todos os amigos que compartilharam o ambiente do Departamento de Química comigo. Vocês sabem de tudo que eu passei, e também passaram pelas mesmas coisas, então somos companheiros. São muitos nomes para citar, mas tenham certeza que estou citando os colegas de laboratório, técnicos, professores, alunos de outros orientadores estagiários e estudantes das mais variadas origens

Aos meus amigos não relacionados ao DEQ, por serem um apoio ouvindo as minhas reclamações e desabaços. Sejam amigos de coral, de Teddies, do Maria Já, pessoas que eu nem lembro como conheci e agregados. As fofocas, conversas, embriaguez, risadas e momentos de descontração também foram vitais para esta conclusão.

À Universidade Federal de Viçosa, principalmente ao Departamento de Química e seus funcionários, pelos serviços prestados assim como pelas condições físicas e mentais para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“O cientista não é a pessoa que dá as respostas certas, mas quem faz as perguntas certas.”

— Claude Levi-Strauss

## RESUMO

SOUZA, Filipe Carneiro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2024. **Síntese e caracterização de HDLs ternários de óxido de ferro/MgCeAl/TiO<sub>2</sub> e de óxido de ferro/MgCeAl intercalado com dodecil sulfato e suas aplicações na fotodegradação do corante azul de metileno e adsorção de agroquímicos.** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Neste trabalho, a modificação de um hidróxido duplo lamelar (HDL) foi realizada, inserindo o elemento cério em sua estrutura, formando um compósito lamelar ternário (MgCeAl). Em uma primeira etapa, neste HDL foi incorporado o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de ferro magnético, formando o material Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, que foi então aplicado na fotocatalise do corante azul de metileno (AM). Foi constatado que ocorre um efeito sinérgico entre o Ce e o TiO<sub>2</sub>, o que potencializou em grande escala a fotocatalise do AM, obtendo assim ~100% de degradação em um intervalo de 90 min. O reator empregado nestes experimentos utilizava radiação UV-vis ( $\lambda > 300$  nm), visto que o fotocatalisador apresentou absorção de luz na região de 630 nm, devido ao efeito da interação entre Ce e TiO<sub>2</sub>. O mecanismo da reação ocorreu via formação de radicais oxidantes pelo fotocatalisador Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, sendo estes responsáveis por mineralizar as moléculas do corante presentes na solução. Uma outra modificação aplicada ao HDL ternário foi a intercalação do ânion dodecilsulfato (DS) entre as lamelas da estrutura, para a aplicação em adsorção dos pesticidas clorpirifós (CPF) e atrazina (ATZ). Este adsorvente também recebeu modificações para obtenção de propriedades magnéticas, formando o Fe/DS-MgCeAl. Neste compósito, a presença do cério na lamela, juntamente com a atuação do DS promoveu um maior distanciamento na estrutura das lamelas, o que conferiu maior capacidade adsorptiva para as moléculas modelo estudadas. O Fe/DS-MgCeAl apresentou uma capacidade de adsorção máxima de 84,017 mg g<sup>-1</sup> para o CPF, após 45 min em pH natural, e de 1,751 mg g<sup>-1</sup> para a ATZ, utilizando pH 8,0 após 75 min. O HDL sintetizado se mostrou eficiente em aplicações de reuso pós ciclos consecutivos de operação em ambas as aplicações abordadas.

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar. cério. despoluição ambiental

## ABSTRACT

SOUZA, Filipe Carneiro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2024. **Synthesis and characterization of ternary HDLs of iron oxide/MgCeAl/TiO<sub>2</sub> and iron oxide/MgCeAl intercalated with dodecyl sulfate and its applications in the photodegradation of methylene blue dye and adsorption of agrochemicals.** Adviser: Carlos Roberto Bellato.

In this work, the modification of a lamellar double hydroxide (LDH) was carried out, inserting the element cerium into its structure, forming a ternary lamellar composite (MgCeAl). In a first step, this LDH was doped with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and magnetic iron oxide, creating the material Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, which was then applied in the photocatalysis of the methylene blue dye (MB). It was found that a synergistic effect occurs between Ce and TiO<sub>2</sub>, which greatly enhanced the MB photocatalysis, thus obtaining ~100% degradation in an interval of 90 min. The reactor used in these experiments applied UV-vis radiation ( $\lambda < 300$  nm), since the photocatalyst showed light adsorption in the 630 nm region, due to the effect of the interaction between Ce and TiO<sub>2</sub>. The reaction mechanism has shown to be due the formation of oxidizing radicals by the Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> photocatalyst, which are responsible for the mineralization of the dye molecules present in the solution. Another modification applied to ternary LDH was the intercalation of the dodecylsulfate (DS) anion between the lamellae of the structure, for the application in adsorption of the pesticides chlorpyrifos (CPF) and atrazine (ATZ). This adsorbent also received modifications to obtain magnetic properties, forming Fe/DS-MgCeAl. In this composite, the presence of cerium in the lamella, together with the action of DS, promoted a greater distance in the structure of the lamellas, which conferred greater adsorption capacity for the model molecules studied. Fe/DS-MgCeAl showed a maximum adsorption capacity of 84.017 mg g<sup>-1</sup> for CPF, after 45 min at natural pH, and 1.751 mg g<sup>-1</sup> for ATZ, using pH 8.0 after 75 min. The synthesized HDL proved to be efficient in reuse applications after consecutive cycles of operation in both applications discussed.

Keywords: layered double hydroxide. cerium. environmental depollution

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1 - Preparo e avaliação do compósito lamelar ternário (MgCeAl)

magnético impregnado com TiO<sub>2</sub> na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno

<b>Figura 1:</b> Estrutura genérica de um HDL, utilizando carbonato como ânion interlamelar (RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2013) .....	12
<b>Figura 2:</b> Estrutura química do azul de metileno (AM) (RAMÍREZ et al., 2015) .....	15
<b>Figura 3:</b> Estrutura química da atrazina.....	16
<b>Figura 4 :</b> Estrutura química do clorpirifós .....	17
<b>Figura 5:</b> Classificação das isotermas baseados em sua fisiossorção (LIMOUSIN et al., 2007).....	18
<b>Figura 1:</b> Design esquemático do reator fotocatalítico.....	33
<b>Figura 2:</b> XRD para: 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (reuso) (a), 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (b), MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (c), MgAl-TiO <sub>2</sub> (d) MgCeAl (e), Fe-O (f) and TiO <sub>2</sub> (g).....	36
<b>Figura 3:</b> Imagens de MEV para MgCeAl (a), MgAl-TiO <sub>2</sub> (b), MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (c), 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (d) e espectro EDS para o 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (e) .....	38
<b>Figura 4:</b> Espectros FT-IR para os HDLs: 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (reuso) (a), 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (b), MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (c), MgAl-TiO <sub>2</sub> (d), MgCeAl (e) e MgAl .....	40
<b>Figura 5:</b> Espectros Raman para os HDLs: 5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (a), MgCeAl-TiO <sub>2</sub> (b), MgAl-TiO <sub>2</sub> (c), MgCeAl (d) e para o TiO <sub>2</sub> (e) .....	41
<b>Figura 6:</b> Espectros de absorvância por reflectância difusa UV-vis para TiO <sub>2</sub> , MgCeAl, MgAl-TiO <sub>2</sub> e MgCeAl-TiO <sub>2</sub> .....	43
<b>Figura 7:</b> Resultados de degradação em AM 20 mg L <sup>-1</sup> para materiais com diferentes quantidades de Ce em comparação com a fotólise, adsorção no escuro e fotocatalisador calcinado em dose de 1 g L <sup>-1</sup> em pH natural .....	45
<b>Figura 8:</b> Comparação entre os resultados obtidos para a degradação de AM em diferentes sistemas reacionais.....	47
<b>Figura 9:</b> Efeito da variação de Ce no HDL na cinética de reação.....	50
<b>Figura 10:</b> Degradação fotocatalítica de AM empregando o 5Fe/MgCe <sub>5</sub> Al-TiO <sub>2</sub> em diferentes dosagens. Concentração inicial 20 mg L <sup>-1</sup> e pH natural do AM.....	52

<b>Figura 11:</b> Degradação fotocatalítica do AM expressa em função remoção de COT. Concentração inicial 20 mg L <sup>-1</sup> , dose 1,0 g L <sup>-1</sup> e pH natural do AM. ....	54
<b>Figura 12:</b> Valores do potencial Zeta em pHs de 3 a 12 para diferentes fotocatalisadores .....	56
<b>Figura 13:</b> Remoção percentual de AM para seis ciclos consecutivos. Concentração inicial 20 mg L <sup>-1</sup> , dose 1,0 g L <sup>-1</sup> em pH natural do AM .....	57

**CAPÍTULO 2 - Óxido de ferro/HDL ternário (MgCeAl) intercalado com organocompósito magnético de dodecilsulfato para remoção de agroquímicos**

<b>Figura 1:</b> Padrões de XRD obtidos para Fe/DS-MgCeAl (reuso) (a), Fe/DS-MgCeAl (b), DS-MgCeAl (c), DS-MgAl (d), DS (e), óxido de ferro (f), CO <sub>3</sub> -MgCeAl (g) e CO <sub>3</sub> -MgAl (h) .....	74
<b>Figura 2:</b> Imagens obtidas por SEM para DS-MgAl (a), DS-MgCeAl (b), Fe/DS-MgCeAl (c) e espectro EDS obtido para o Fe/DS-MgCeAl (d).....	77
<b>Figura 3:</b> Espectros FT-IR para Fe/DS-MgCeAl (a), DS-MgCeAl (b), DS-MgAl (c), CO <sub>3</sub> -MgCeAl (d) CO <sub>3</sub> -MgAl (e), DS (f) óxido de ferro (g).....	79
<b>Figura 4:</b> Espectros Raman para Fe/DS-MgCeAl (a), DS-MgCeAl (b), DS-MgAl (c), CO <sub>3</sub> -MgCeAl (d), CO <sub>3</sub> -MgAl (e), DS (f) e óxido de ferro (g).....	81
<b>Figura 5:</b> Efeito da variação da proporção de DS no DS-MgCeAl (a e b) e de óxido de ferro magnético (c e d) para a adsorção de CPF (a e c) e ATZ (b e d). Tempo de agitação: 180 min. Condições experimentais: concentração inicial de 25,0 mg L <sup>-1</sup> para o CPF e dose 1,0 g L <sup>-1</sup> ; e 10,0 mg L <sup>-1</sup> para ATZ com dose de 4,0 g L <sup>-1</sup> .....	83
<b>Figura 6:</b> Efeito da dose do adsorvente na reação com o CPF (a) e ATZ (b). Tempo de agitação 180 min. Concentração inicial 25 mg L <sup>-1</sup> para CPF em pH natural; e 10 mg L <sup>-1</sup> para ATZ.....	85
<b>Figura 7:</b> Demonstração visual da aplicação de 10Fe/1,0DS-MgCeAl em três sistemas A, B e C distintos, contendo respectivamente CPF, ATZ e água deionizada: imediatamente após a adição dos adsorventes (a) e após 4 h de agitação (b) .....	86
<b>Figura 8:</b> pH <sub>PCZ</sub> para os materiais DS-MgAl, DS-MgCeAl e 10Fe/1.0DS-MgCeAl (a), efeito da variação do pH na adsorção do CPF e da ATZ (b).Concentração inicial de 25 mg L <sup>-1</sup> para o CPF, com dose de 1,0 g L <sup>-1</sup> ; e 10 mg L <sup>-1</sup> para ATZ em dose 7,0 g L <sup>-1</sup> ...	89

**Figura 9:** Adsorção em função do tempo de contato para: solução de ATZ em dose  $7,0 \text{ g L}^{-1}$  (a); solução de CPF em dose  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (b)..... 91

**Figura 10:** Atuação do 10Fe/1,0DS-MgCeAl em quatro ciclos consecutivos de adsorção-dessorção para CPF (a) e ATZ (b). Concentração inicial de  $25,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o CPF, com dose  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  em pH natural; e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  para a ATZ com dosagem de  $7,0 \text{ g L}^{-1}$  em pH 8..... 99

**Figura 11:** Adsorção de agroquímicos em amostra de água de rio fortificada com: Mistura de TMT, ACM, ATZ e CPF (a, c), solução individual de TMT (b, d), ACM (b, d), ATZ (b, d) e CPF (b, d) pelo 10Fe/1,0DS-MgCeAl. Condições experimentais: tempo de agitação de 120 min, concentração dos agroquímicos: (a, b)  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e (c, d)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosagem do adsorvente  $7,0 \text{ g L}^{-1}$ . ..... 102

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1 - Preparo e avaliação do compósito lamelar ternário (MgCeAl)

magnético impregnado com  $\text{TiO}_2$  na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno

<b>Tabela 1:</b> Quantificação por ICP-OES dos metais constituintes no HDL .....	34
<b>Tabela 2:</b> Distâncias basais obtidas para os diferentes fotocatalisadores .....	37
<b>Tabela 3:</b> Valores de band-gap obtidos para os diferentes materiais .....	44
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros $K_{app}$ e $t_{1/2}$ para os diferentes materiais empregados .....	50
<b>Tabela 5:</b> Degradação do corante AM por diferentes materiais baseados em Ce e $\text{TiO}_2$ .....	53

### CAPÍTULO 2 - Óxido de ferro/HDL ternário (MgCeAl) intercalado com

organocompósito magnético de dodecilsulfato para remoção de agroquímicos

<b>Tabela 1:</b> Quantificação dos metais constituintes do HDL por ICP-OES e análise elementar CHNS .....	73
<b>Tabela 2:</b> Valores de distância basal obtidos para os adsorventes .....	75
<b>Tabela 3:</b> Área superficial, volume e diâmetro de poros obtidos para os materiais 10Fe/1,0DS-MgCeAl, DS-MgCeAl e DS-MgAl .....	78
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção dos agroquímicos .....	93
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do CPF e da ATZ pelo 10Fe/1,0DS- MgCeAl .....	95
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros termodinâmicos determinados para a adsorção do CPF e da ATZ pelo 10Fe/1,0DS-MgCeAl .....	96
<b>Tabela 7:</b> Capacidade de remoção dos agroquímicos CPF e ATZ por diferentes materiais e métodos .....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CLAE-DAD - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo linear de fotodiodos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DRX - Difractometria de Raios-X

DS – Dodecilsulfato

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

EDS – Do inglês que significa Espectroscopia de Energia Dispersiva

ERD – Espectroscopia de reflectância difusa

Eg – Energia de band-gap

Fe – óxido de ferro

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

HT – Hidrotalcita

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

IV – Espectroscopia de Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N.A. – Número de abertura, quantidade de luz que passa pela lente objetiva do espectrômetro

Raman

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio

H<sub>0</sub> – Entalpia

G<sub>0</sub> – Energia de Gibbs

S<sub>0</sub> – Entropia

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	9
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
2.1.	Hidróxidos duplo lamelares (HDLs).....	12
2.2.	Corantes .....	14
2.3.	Agroquímicos.....	15
2.3.1.	<i>Herbicidas</i> .....	16
2.3.2.	<i>Inseticidas</i> .....	17
2.4.	Isotermas de adsorção .....	17
2.4.1.	<i>Isoterma de Langmuir</i> .....	19
2.4.2.	<i>Isoterma de Freundlich</i> .....	20
3.	BIBLIOGRAFIA .....	21
	CAPÍTULO 1.....	27
	PREPARO E AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO LAMELAR TERNÁRIO (MgCeAl) MAGNÉTICO IMPREGNADO COM TiO <sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	27
1.	Introdução .....	28
2.	Experimental .....	30
2.1.	Materiais .....	30
2.2.	Síntese do HDL MgCeAl-TiO <sub>2</sub> .....	30
2.3.	Síntese do Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> .....	31
2.4.	Caracterização.....	31
2.5.	Experimentos de fotocatalise .....	33
3.	Resultados e discussão .....	34
3.1.	Quantificação dos metais .....	34
3.2.	Difração de raios X (XRD).....	35

3.3.	Microscopia eletônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	38
3.4.	Espectroscopia infra vermelho (FTIR) .....	39
3.5.	Espectroscopia Raman .....	41
3.6.	Determinação da absorbância por reflectância difusa e valores de Band-gap	43
3.7.	Atividade fotocatalítica .....	45
3.7.1.	<i>Cinética de reação</i> .....	49
3.7.2.	HDL magnético e experimentos de dosagem .....	51
3.7.3.	<i>Carbono orgânico total (COT)</i> .....	54
3.7.4.	<i>Efeito do pH</i> .....	55
3.7.5.	<i>Reuso</i> .....	56
4.	Conclusões .....	58
	CAPÍTULO 2.....	65
	ÓXIDO DE FERRO/LDH TERNÁRIO (MgCeAl) INTERCALADO COM ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE DODECILSULFATO PARA REMOÇÃO DE AGROQUÍMICOS .....	65
1.	Introdução .....	67
2.	Materiais e métodos .....	69
2.1.	Materials .....	69
2.2.	Métodos.....	69
2.2.1.	<i>Síntese do HDL DS-MgCeAl</i> .....	69
2.2.2.	<i>Fe/DS-MeCeAl</i> .....	70
2.2.3.	<i>Caracterização dos materiais</i> .....	70
2.2.4.	<i>Experimentos de adsorção</i> .....	72
3.	Resultados e discussão .....	73
3.1.	Quantificação por elementar por ICP-OES.....	73
3.2.	Difração de raios X (XRD) .....	74

3.3.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise B.E.T .....	76
3.4.	Espectroscopia IFRT .....	79
3.5.	Espectroscopia Raman .....	80
3.6.	Estudo da adsorção de agroquímicos por diferentes materiais .....	83
3.7.	Efeito da dose do adsorvente .....	85
3.8.	Efeito do pH .....	88
3.9.	Cinética de adsorção .....	90
3.10.	Isotermas de adsorção e termodinâmica de reação .....	94
3.11.	Reuso dos adsorventes .....	99
3.12.	Aplicação do adsorvente em água de rio .....	100
4.	Conclusões .....	103
5.	Bibliografia .....	104
	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	110
	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	111

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Ao longo de milhões de anos a natureza modificou a crosta terrestre, criando o ecossistema que se conhece hoje (ANJOS, 2022). Contudo, desde o marco da revolução industrial iniciou-se um consumo exacerbado de combustíveis fósseis, além do consumo de moléculas cada vez mais específicas para a resolução de questões antropológicas e sociais (DANG et al., 2016). Com isso, foi se estabelecendo relações cada vez mais desbalanceadas entre o desenvolvimento da sociedade humana e a natureza. O desenvolvimento das civilizações está ligado a qualidade de vida das mesmas, e isto está intimamente ligado a disponibilidade de água por diversos fatores (DE ANDRADE et al., 2019).

A poluição pode ser definida como a “degradação da qualidade ambiental” que direta ou indiretamente afeta as populações (DE ANDRADE et al., 2019). Qualquer tipo de matéria ou energia que venha a ser introduzida no meio ambiente, e que venha a alterar as propriedades físicas, químicas ou biológicas desse meio é considerada como poluição (HUGO; MARTINS, 2012). Estes componentes acabam por afetar direta ou indiretamente a "saúde" das espécies animais ou vegetais que dependem ou que têm contacto com ele, e até provocar modificações físico-químicas nas espécies minerais presentes (CANEVAROLI et al., 2021; HUGO; MARTINS, 2012; NASS, 2002). Os problemas de contaminação e poluição, principalmente oriundos da indústria química, geram um aumento das exigências ambientais, impondo a necessidade de otimização dos próprios processos industriais e o eventual descarte dos produtos gerados (ARAÚJO et al., 2016; DE ANDRADE et al., 2019).

Assim, diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis para tratamento de efluentes industriais (ARAÚJO et al., 2016; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Diversos órgãos de vários países e organizações transnacionais, têm se dedicado à recomendação de parâmetros para a utilização de esgotos sanitários e efluentes industriais. Por exemplo, a Organização Mundial da Saúde (OMS) em 2006 apresentou novas diretrizes sanitárias voltadas para o reuso de águas residuárias (ARAÚJO et al., 2016). No Brasil, a regulamentação para rejeitos de efluentes é estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo a

resolução nº357 de 2005, retificada pela resolução nº 430 de 2011, responsável pela classificação das diretrizes ambientais relacionadas a corpos d'água. Esta resolução dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento de corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições padrão de lançamento de efluentes. Também no Brasil, a Portaria de Consolidação (PRC) nº 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX, do Ministério da Saúde (MS), define os padrões de potabilidade da água no território nacional, incluindo os valores máximos aceitáveis para a concentração de 38 agrotóxicos diferentes em águas de abastecimento humano.

Com o aumento da necessidade de tratamento dos corpos aquáticos, muitas tecnologias vêm sendo utilizadas para realizar o tratamento de poluentes, como a adsorção, processos biológicos (DANG et al., 2016; HAMEED; RAHMAN, 2008), oxidação, precipitação, troca iônica, extração por solvente e outros métodos para a remoção de contaminantes (HAMEED; RAHMAN, 2008). O reúso de águas residuais, provenientes de utilização agrícola ou urbana, é uma fonte viável de obtenção de águas para consumo (CHONG et al., 2010; DONG et al., 2015). A reciclagem de águas normalmente tem como fatores a serem lidados os sólidos suspensos, contaminações microbiológicas e compostos orgânicos solúveis, estes últimos igualmente penosos e caros de se remover (CHONG et al., 2010).

Nos processos oxidativos avançados (POAs ou AOPs em inglês), os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) são os princípios ativos responsáveis pela degradação orgânica. Devido ao seu forte poder oxidante e não seletivo, estes radicais hidroxila são capazes de oxidar e mineralizar qualquer molécula orgânica, gerando  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos ao final do processo, o que permite a utilização de tais metodologias como eficientes tecnologias de tratamento de águas (MIRANDA-GARCÍA et al., 2011). Entre os POAs, a catalise heterogênea utilizando radiação UV em incidência ao  $\text{TiO}_2$  tem atraído atenção como uma metodologia eficiente e barata para a desintoxicação de águas residuais (MIRANDA-GARCÍA et al., 2011).

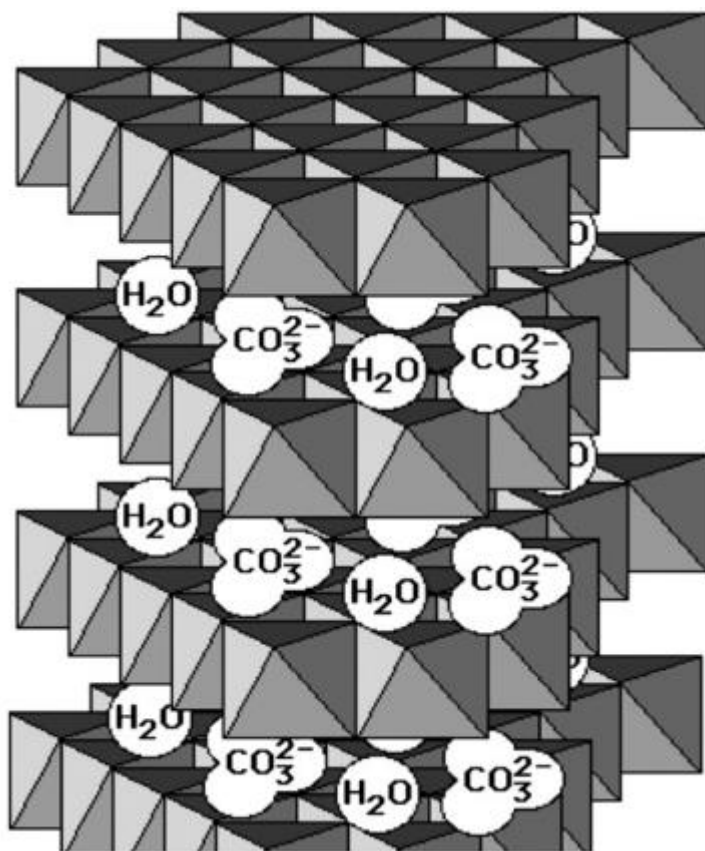
O processo de adsorção consiste em uma técnica na qual se tem transferência de massa de um soluto dissolvido, líquido ou gasoso, para uma superfície sólida, concentrando-os (MOREIRA, 2018). Segundo Nascimento et al., 2014, dependendo da natureza das forças envolvidas pode-se ter a chamada adsorção física ou química. Na adsorção física há presença de forças mais fracas como as de Van der Waals, já na adsorção química existe um compartilhamento de elétrons entre as moléculas de

adsorvato e a superfície do adsorvente (MOREIRA, 2018). Segundo Noll et al., 1992, como a adsorção física não compartilha elétrons, pode-se inferir que ela não ocorre em sítios específicos mas sim ocorre de forma deslocalizada, isto é, as moléculas possuem certo grau de liberdade pela superfície, e por isso que ela é reversível (MOREIRA, 2018). Ainda se pode analisar o fato que a adsorção física ocorre em várias camadas e, como não ocorre a formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato se mantém inalterada (GOMIDE, 1980; NASCIMENTO et al., 2014a). Na adsorção química devido à formação de uma ligação (iônicas ou covalentes polares) entre as moléculas diz-se que na maioria das vezes ela é irreversível e ocorre apenas em monocamada (MELO, 2009), pois as moléculas presentes no fluido precisam se ligar nos sítios ativos (MOREIRA, 2018; NASCIMENTO et al., 2014a).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Hidróxidos duplo lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplo lamelares (HDL ou do inglês LDH) representam uma importante classe de materiais lamelares, cuja estrutura se consiste em uma forma octaédrica carregada positivamente, ânions compensadores de carga e moléculas interlamelares de água (IQBAL et al., 2017; SAEGHER et al., 2020). São compostos de fórmula estrutural básica  $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ , sendo  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  íons metálicos di e trivalentes respectivamente,  $A^{n-}$  o ânion interlamelar e  $x$  a relação molar entre  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  (IQBAL et al., 2017; TARASENKO et al., 2019). Devido a sua grande capacidade de troca iônica, os HDLs vem sendo aplicados com grande sucesso em diversas linhas de pesquisa, atuando como adsorventes, trocadores de íons e outras aplicações diversas (BI et al., 2011).



**Figura 1:** Estrutura genérica de um HDL, utilizando carbonato como ânion interlamelar (RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2013)

Os HDLs podem ser representados como sendo estruturas octaédricas, onde no centro de cada octaédro ficaria posicionado um cátion metálico e em cada vértice uma hidroxila (RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2013). em sua maioria podem ser representados por estruturas octaédricas (número de coordenação 6), nas quais estão presentes diferentes cátions, tanto divalentes como trivalentes. Usualmente, são empregados na estrutura cátions divelentes com um raio iônico próximo ao do Mg (0,72 Å), podendo esta substituição ser feita por  $\text{Co}^{2+}$  (0,74 Å),  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å),  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73 Å),  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å) e outros. Os cátions trivalentes normalmente valores próximos ao raio iônico do  $\text{Al}^{3+}$  (0,54 Å), como por exemplo o  $\text{Cr}^{3+}$  (0,62 Å),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,65 Å) e  $\text{Mn}^{3+}$  (0,65 Å), correspondendo, assim, a uma substituição isomórfica (tamanho semelhante) sem a distorção substancial da estrutura (AKROUT; JELLALI; BOUSSELMI, 2015; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2013). A síntese destes materiais em laboratório é muito simples, apenas alguns fatores devem ser avaliados com maior critério, incluindo o grau de agitação, a velocidade de adição de uma solução à outra, o pH final da suspensão resultante (para métodos de pH variável), a temperatura da solução final (geralmente temperatura ambiente) e, em alguns casos, o controle atmosférico (SILVA et al., 2019).

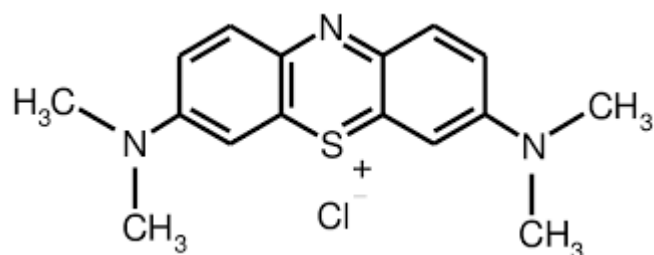
HDLs podem receber uma modificação específica, onde um terceiro metal é adicionado a sua estrutura, formando um compósito ternário [gonçalves2020]. Neste caso, ocorre a adição de uma terceira espécie metálica divalente ou trivalente. Esta modificação é capaz de promover grandes mudanças na estrutura do compósito [sun2020]. É possível encontrarmos na literatura HDLs com um segundo cátion divalente ( $\text{M}_1^{2+}$ ,  $\text{M}_2^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$ ) (DE ALMEIDA et al., 2015) e também com um segundo cátion trivalente ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}_1^{3+}$ ,  $\text{M}_2^{3+}$ ) (XU et al., 2019). Um exemplo específico de HDL ternário é o MgCeAl-HDL. Entretanto, a síntese deste compósito não é tão simples, pois devido ao grande raio iônico do Ce, sua incorporação na estrutura da lamela se torna mais desafiadora (IQBAL; FEDEL, 2020).

## 2.2. Corantes

Em 1856, William Henry Perkins descobriu acidentalmente o primeiro corante sintético comercial. Essa classe de compostos é classificada como substâncias coradas que, quando aplicadas a fibras conseguem conferir uma cor permanente (RECK; PAIXÃO, 2016). Os corantes são amplamente utilizados em processos industriais, como no tingimento de couro, papel, produção de tintas e plásticos. Apesar da importância, estes processos geram efluentes contendo poluentes tóxicos indesejáveis, nocivos à saúde, que são formados em grande parte pelos próprios corantes utilizados no processamento industrial (GUPTA; SUHAS, 2009; SHEN et al., 2015).

Quando os corantes estão presentes na água, estes compostos reduzem a penetração dos raios solares, inibindo o desenvolvimento de organismos fotossintéticos e interferindo no equilíbrio do ecossistema (FERREIRA et al., 2020; GUPTA; SUHAS, 2009). Além disso, alguns destes produtos químicos possuem efeitos tóxicos e carcinogênicos, podendo levar a problemas como irritação da pele e sensibilização dos olhos o que amplia a necessidade de se aplicar mecanismos para reduzir sua presença em efluentes industriais (FERREIRA et al., 2020; HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007). A maioria dos tratamentos dos efluentes industriais não são capazes de degradar os corantes de maneira eficiente, e acabam por normalmente apenas os transferirem de uma fase para outra (FERREIRA et al., 2020). O descarte de corantes nos efluentes acaba por gerar a necessidade de técnicas ou tecnologias para a remoção destas substâncias contaminantes, para níveis aceitáveis, pois estes compostos podem oferecer prejuízo ao meio mesmo que presentes em pequenas quantidades (PIQUET; MARTELLI, 2022).

Segundo (HONORATO et al., 2015), a classe dos corantes reativos se sobressai sobre as demais quanto a aplicabilidade e além disso, trata-se de corantes que possuem maior estabilidade química, por apresentarem um ou mais grupamentos  $-N = N-$  ligados a sistemas aromáticos. Nesta classe de corantes está o AM (**Figura 2**), muito empregado na indústria por apresentar alta solubilidade, brilho e resistência, sendo usado para tingir seda, algodão e madeira (MORENO; FIGUEROA; HORMAZA, 2012). O AM ainda possui aplicações em outros setores, sendo usado como desinfetante, antisséptico, como traçador de águas contaminadas, em análises microbiológicas de bactérias no leite, além de análises de ácido ascórbico, peróxidos e detergentes (GONSALVES et al., 2014).



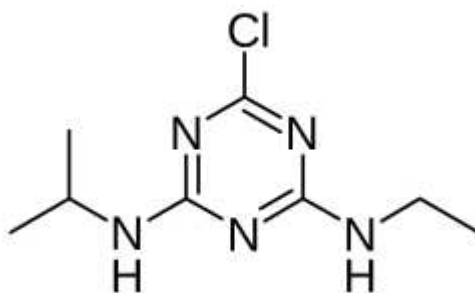
**Figura 2:** Estrutura química do azul de metileno (AM) (RAMÍREZ et al., 2015)

### 2.3. Agroquímicos

A crescente demanda global por recursos alimentares de qualidade pressiona a necessidade de desenvolver estratégias para a sustentabilidade do solo, segurança alimentar e qualidade das culturas (MEENA et al., 2020; SINGH et al., 2021). A agricultura moderna depende em grande parte do uso de diversos agroquímicos para melhorar a qualidade dos produtos (MANDAL et al., 2020). A Organização Mundial da Saúde (OMS) realizou um estudo que determinou que existem cerca de três milhões de casos de intoxicação por agrotóxicos em nações em desenvolvimento (MEENA et al., 2020). O uso prolongado e indiscriminado de agroquímicos afeta a biodiversidade do solo, a sustentabilidade das culturas e a segurança alimentar, trazendo efeitos nocivos a longo prazo sobre a segurança nutricional de animais e humanos, devido às grandes quantidades de efluentes tóxicos emitidos direta ou indiretamente no ar, no solo e água (COPATTI; DE OLIVEIRA GARCIA; BALDISSEROTTO, 2009; MEENA et al., 2020). Qualquer substância utilizada para controlar, repelir ou matar plantas e animais é considerada pesticida, e este grupo inclui herbicidas, inseticidas e fungicidas (DE MEDEIROS; ACAYABA; MONTAGNER, 2021; MEENA et al., 2020).

### 2.3.1. Herbicidas

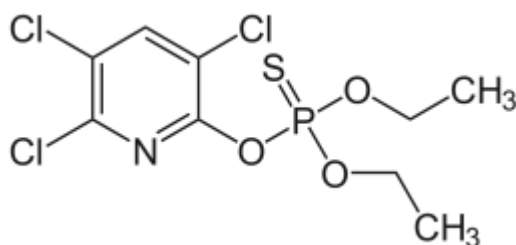
Herbicida pode ser definido como um produto utilizado para erradicar plantas indesejadas (RUUSKANEN et al., 2023), e é amplamente utilizado para aumentar a qualidade da produção de culturas agrícolas (LIAO et al., 2021; WU et al., 2020). Embora sejam específicos para afetar as plantas, esses compostos também afetam vários tipos de outros organismos no microbioma aplicado (LIAO et al., 2021; RUUSKANEN et al., 2023). Muitas vezes, os herbicidas podem afetar indiretamente os peixes, prejudicando as cadeias alimentares inferiores, uma vez que podem reduzir o fitoplâncton, causando uma conseqüente diminuição do oxigênio dissolvido e remoção dos compostos nitrogenados da água (COPATTI; DE OLIVEIRA GARCIA; BALDISSEROTTO, 2009; PERSCHBACHER et al., 2002). Também podem afetar a percepção química de substâncias naturais de importância ecológica (SAGLIO; TRIJASSE, 1998). A atrazina (**Figura 3**) é um dos herbicidas mais utilizados em escala global, devido ao seu custo relativamente baixo e alta eficiência no controle de plantas daninhas (CHENG et al., 2020). Devido à sua meia-vida longa (41-231 dias), baixa adsorção no solo e moderada solubilidade em água, esse herbicida apresenta potencial tóxico muito elevado, o que levanta diversos questionamentos sobre seu uso (CHENG et al., 2020; ROSTAMI et al., 2021; SINGH et al., 2018).



**Figura 3:** Estrutura química da atrazina

### 2.3.2. Inseticidas

Os inseticidas são substâncias tóxicas, não necessariamente toxinas, liberadas pela ação humana nos ambientes para tentar controlar a população de insetos, tendo assim grande importância na agricultura, pecuária e saúde pública (TURCHEN; COSME-JÚNIOR; GUEDES, 2020). Mesmo com as diversas evidências de danos ambientais e à saúde humana, mundialmente o uso de inseticidas continua a crescer nos últimos 50 anos (ISMAN, 2019). O clorpirifós (**Figura 4**) é um composto amplamente utilizado no controle de diversas pragas de insetos. Sua aplicação indiscriminada resultou em grande poluição do solo, das águas subterrâneas e do ar, pois possui efeito de biomagnificação em organismos não alvo, com efeitos muito nocivos (HUANG et al., 2021).



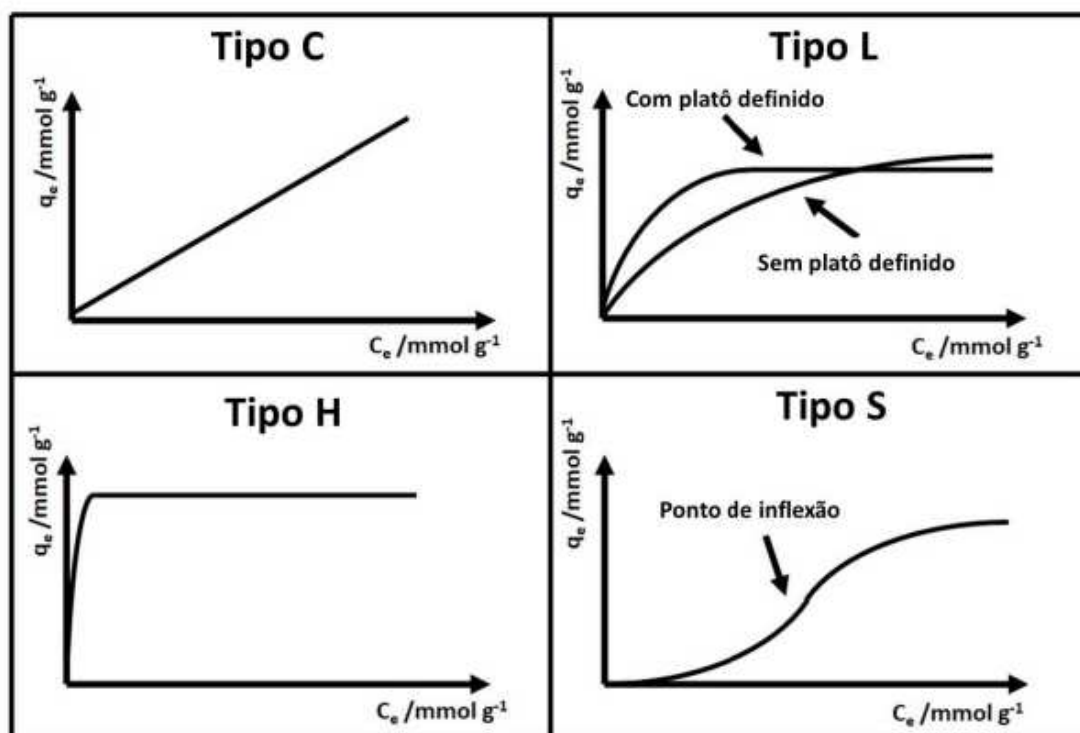
**Figura 4** : Estrutura química do clorpirifós

### 2.4. Isotermas de adsorção

O processo de adsorção ocorre quando um analito de interesse (adsorvato) presente em um líquido entra em contato com uma fase sólida (adsorvente), que tem a propriedade de reter o adsorvato em sua superfície. Esta retenção tem o objetivo de separação do analito do meio, tanto para posteriores estudos sobre este quanto para a purificação da fase líquida. O processo reverso, onde o adsorvato se separa do adsorvente, é chamado de dessorção e também possui grande importância, visto que proporciona a recuperação do componente adsorvido e permite a reutilização do adsorvente (DOS SANTOS et al., 2020). A adsorção é um fenômeno espontâneo, podendo ser classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da interação adsorvato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, enquanto que na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorvato e um determinado

componente da superfície sólida do adsorvente. Assim, torna-se importante conhecer as propriedades de equilíbrio e cinética de um sistema adsorvato-adsorvente, pois assim é possível determinar as condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do adsorvente otimizado e do tempo para saturação e regeneração deste material para cada sistema (POSSEBON; VIEIRA, 2021).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração da fase líquida ( $C_e$ ) a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Adsorção (VIEIRA, 2004). As curvas referentes às isotermas de adsorção pode ter várias formas e tipos, como isoterma tipo C, L, H e S, além de subcategorias, como mostrado na **Figura 5**. (LIMOUSIN et al., 2007)



**Figura 5:** Classificação das isotermas baseados em sua fisiossorção (LIMOUSIN et al., 2007).

O formato que uma isoterma apresenta indicativa os diferentes processos de adsorção. Ao considerar a forma da isoterma, é importante observar a faixa de concentração sobre a qual a isoterma foi produzida, pois formas diferentes podem ser obtidas em diferentes faixas de concentração. A isoterma do tipo C é característica de que a afinidade do adsorvato pelo adsorvente permanece constante e que são ilimitados os números de sítios de adsorção. As isotermas do tipo L são as mais comuns e indicam que a proporção de adsorvato no adsorvente aumenta lentamente com o aumento da quantidade de material adsorvido. Este tipo de isoterma normalmente é representada pelas equações de Langmuir e Freudlich. A equação de Langmuir demonstra uma isoterma com um platô definido, ou seja, possui um valor definido para a capacidade máxima de adsorção. Com a equação de Freudlich não observamos um platô máximo de adsorção na isoterma, inferindo a adsorção prossegue de maneira infinita não apresentando uma capacidade máxima de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). As isotermas do tipo H possuem uma inclinação inicial muito alta, o que indica uma alta afinidade pelo sólido, atingindo em menos tempo o máximo de saturação (LIMOUSIN et al., 2007). A isoterma do tipo S apresenta uma condição mais complexa. Esta isoterma geralmente se forma quando três condições são satisfeitas: a molécula de soluto tem um resíduo hidrofóbico razoavelmente grande ( $> C$ ) e uma localização marcada das forças de atração para o substrato sobre uma pequena seção de sua periferia, (b) tem atração intermolecular moderada, fazendo com que ela se agrupe verticalmente na matriz regular na camada adsorvida, e (c) em baixas concentrações, o adsorvato está em competição com o solvente para os locais de adsorção, ou neste caso, em competição com as moléculas de água (LIMOUSIN et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

#### *2.4.1. Isoterma de Langmuir*

O modelo é baseado na hipótese onde as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio adsorvativo pode ser ocupado por apenas uma molécula. Assim, existe um número fixo de sítios adsorvativos capazes de realizar a interação com o adsorbato. Quando a concentração do soluto é mais elevada, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em

monocamada saturada pode ser representada pela Eq. 1. (DOS SANTOS et al., 2020; LIMOUSIN et al., 2007; POSSEBON; VIEIRA, 2021; VIEIRA, 2004)

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 1}$$

onde,  $q_e$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 2.4.2. *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich também é bastante aplicada à adsorção em solução aquosa e está relacionada às superfícies heterogêneas cujos sítios de energia não são específicos, e o processo de saturação ocorre em altas concentrações do analito. (AKSU, 2001; NASCIMENTO et al., 2014) A equação desta isoterma é representada na Eq. 2.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração residual no equilíbrio;  $K_F$  ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) está relacionado com a capacidade de adsorção do material;  $n$  se refere à heterogeneidade das energias do sítio adsorativo (VASANTH KUMAR; SIVANESAN, 2006; ZOLGHARNEIN; BAGTASH; SHARIATMANESH, 2015)

### 3. BIBLIOGRAFIA

AKROUT, H.; JELLALI, S.; BOUSSELMI, L. Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 110–120, 2015.

AKSU, Z. **Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling** *Biochemical Engineering Journal*. [s.l.: s.n.].

ANJOS, A. E. DA S. O ar que respiramos - Uma visão geral da poluição que lançamos na atmosfera. Em: **Direito Ambiental**. 1. ed. Campina Grande: Editora Licuri, 2022. p. 57–63.

ARAÚJO, K. S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

BI, B. et al. Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 54, n. 3–4, p. 242–247, dez. 2011.

CANEVAROLI, M. R. et al. Removal of atrazine herbicide through granular activated carbon filters associated with microorganisms in drinking water treatment. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 2, p. 263–272, 1 mar. 2021.

CHENG, Y. et al. Combined effects of mulch film-derived microplastics and atrazine on oxidative stress and gene expression in earthworm (*Eisenia fetida*). **Science of the Total Environment**, v. 746, 1 dez. 2020.

CHONG, M. N. et al. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review** *Water Research*. [s.l.] Elsevier Ltd, 2010.

COPATTI, C. E.; DE OLIVEIRA GARCIA, L.; BALDISSEROTTO, B. **Uma importante revisão sobre o impacto de agroquímicos da cultura de arroz em peixes** *Biota Neotrop*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.biotaneotropica.org.br>><<http://www.biotaneotropica.org.br/v9n4/en/abstract?thematic-review+bn00509042009>>.

DANG, T. T. T. et al. Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 6, p. 5961–5974, 1 jun. 2016.

DE ALMEIDA, M. F. et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> - impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1765–1775, 2015.

DE ANDRADE, L. C. et al. Lake Guaíba: A historical and cultural analysis of water pollution in Porto Alegre, RS, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 229–237, 1 mar. 2019.

DE MEDEIROS, J. F.; ACAYABA, R. D. A.; MONTAGNER, C. C. The chemistry in the human health risk assessment due pesticides exposure. **Quimica Nova**, v. 44, n. 5, 2021.

DONG, H. et al. **An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures.** **Water Research** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2015.

DOS SANTOS, S. G. F. et al. Adsorption isotherms and vaporization latent heat of corn. **Cientifica**, v. 48, n. 1, p. 17–24, 2020.

FERREIRA, I. et al. DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS: UMA REVISÃO INTEGRATIVA. **Journal of Biology & Pharmacy**, v. 16, n. 4, 2020.

GOMIDE, R. **OPERAÇÕES UNITÁRIAS**. Ed. do Autor ed. São Paulo: [s.n.].

GONSALVES, A. DE A. et al. Tamarindus shell: Characterization and adsorption studies of methylene blue and chromium(VI) using finite batch technique. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1466–1482, 2014.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review.** **Journal of Environmental Management** Academic Press, , 2009.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315–377, jul. 2007.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 576–581, 30 dez. 2008.

HONORATO, A. C. et al. Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 28 jul. 2015.

HUANG, Y. et al. **Insights into the microbial degradation and catalytic mechanisms of chlorpyrifos**. **Environmental Research** Academic Press Inc., , 1 mar. 2021.

HUGO, S.; MARTINS, R. **Metodologias para a minimização da poluição por escorrências urbanas**. [s.l.] Universidade do Minho - Escola de Engenharia , nov. 2012.

IQBAL, K. et al. A new Ce-doped MgAl-LDH@Au nanocatalyst for highly efficient reductive degradation of organic contaminants. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 14, p. 6716–6724, 2017.

IQBAL, M. A.; FEDEL, M. Protective Cerium-Based Layered Double Hydroxides Thin Films Developed on Anodized AA6082. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, 2020.

ISMAN, M. B. Botanical Insecticides in the Twenty-First Century-Fulfilling Their Promise? **Annual Review of Entomology**, v. 65, p. 233–249, 2019.

LIAO, H. et al. Herbicide Selection Promotes Antibiotic Resistance in Soil Microbiomes. **Molecular Biology and Evolution**, v. 38, n. 6, p. 2337–2350, 1 jun. 2021.

LIMOUSIN, G. et al. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement**. **Applied Geochemistry** Elsevier Ltd, , 2007.

MANDAL, A. et al. Impact of agrochemicals on soil health. Em: **Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation: Pesticides and Chemical Fertilizers**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 161–187.

MEENA, R. S. et al. **Impact of agrochemicals on soil microbiota and management: A review**. **LandMDPI AG**, , 1 fev. 2020.

MELO, C. R. **SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO 5A A PARTIR DE CAULIM PARA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**. Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, mar. 2009.

MIRANDA-GARCÍA, N. et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3–4, p. 294–301, 5 abr. 2011.

MOREIRA, C. L. **Revisão bibliográfica da Adsorção do Atenolol: Materiais e Parâmetros**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, jun. 2018.

MORENO, A.; FIGUEROA, D.; HORMAZA, A. Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. **Producción + Limpia**, v. 7, n. 1, p. 9–18, jun. 2012.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NASS, D. P. O conceito de poluição. **Revista Eletrônica de Ciências**, v. 1, n. 13, nov. 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. **Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control**. Michigan, USA: Inc. Lewis Publishers, 1992.

PERSCHBACHER, P. W. et al. Effects of common aerially applied rice herbicides on the plankton communities of aquaculture ponds. **Aquaculture**, v. 214, p. 241–246, 2002.

PIQUET, A. B. M.; MARTELLI, M. C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, p. e27311326506, 21 fev. 2022.

POSSEBON, E.; VIEIRA, M. F. Isotermas de adsorção de ivermectina em carvão ativado funcionalizado com grafeno. **Engineering Sciences**, v. 9, n. 2, p. 101–109, 2 out. 2021.

RAMÍREZ, A. P. et al. Química Aplicada y Analítica Recibido 4 de agosto de 2015. Aceptado 4 de diciembre de 2015. **Química Aplicada y Analítica**, v. 44, n. 3, p. 5–10, 2015.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M. IMPACTOS AMBIENTAIS DOS CORANTES AZO E TRATAMENTOS DE REMOÇÃO: UMA REVISÃO ENVIRONMENTAL IMPACTS OF AZO DYES AND REMOVAL TREATMENTS: A REVIEW. **Revista UNUNGÁ Review**, v. 28, n. 2, p. 61–66, 2016.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. **Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. Journal of Controlled Release**, 2013.

ROSTAMI, S. et al. **Current methods and technologies for degradation of atrazine in contaminated soil and water: A review. Environmental Technology and Innovation Elsevier B.V.**, , 1 nov. 2021.

RUUSKANEN, S. et al. **Ecosystem consequences of herbicides: the role of microbiome. Trends in Ecology and Evolution Elsevier Ltd**, , 1 jan. 2023.

SAEGHER, T. DE et al. Monometallic cerium layered double hydroxide supported Pd-Ni nanoparticles as high performance catalysts for lignin hydrogenolysis. **Materials**, v. 13, n. 3, 1 fev. 2020.

SAGLIO, P.; TRIJASSE, S. Behavioral Responses to Atrazine and Diuron in Goldfish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 35, p. 484–491, 1998.

SHEN, T. et al. Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks with different mineralizing agents for adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1372–1383, 1 jun. 2015.

SILVA, T. A. DA et al. Recent advances in layered double hydroxides applied to photoprotection. **Einstein (Sao Paulo, Brazil)**, v. 17, n. 1, p. eRW4456, 18 fev. 2019.

SINGH, H. et al. **Recent advances in the applications of nano-agrochemicals for sustainable agricultural development. Environmental Science: Processes and Impacts Royal Society of Chemistry**, , 1 fev. 2021.

SINGH, S. et al. **Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine.** *Environmental Chemistry Letters* Springer Verlag, , 1 mar. 2018.

TARASENKO, E. A. et al. Synthesis of a Magnetic Core/Shell Nanocomposite Containing Layered Double Hydroxide. *Petroleum Chemistry*, v. 59, n. 8, p. 875–879, 1 ago. 2019.

TURCHEN, L. M.; COSME-JÚNIOR, L.; GUEDES, R. N. C. Plant-derived insecticides under meta-analyses: Status, biases, and knowledge gaps. *Insects*, v. 11, n. 8, p. 1–13, 1 ago. 2020.

VASANTH KUMAR, K.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, n. 1–3, p. 237–244, 30 jun. 2006.

VIEIRA, R. S. **REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS Hg(II) UTILIZANDO QUITOSANA NATURAL E RETICULADA.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 3 mar. 2004.

WU, G. et al. Cationic metal-organic framework based mixed-matrix membrane for extraction of phenoxy carboxylic acid (PCA) herbicides from water samples followed by UHPLC-MS/MS determination. *Journal of Hazardous Materials*, v. 394, 15 jul. 2020.

XU, M. et al. Effect of Ce 3+ on the photocatalytic activity of MAICe ternary hydrotalcites-like compounds in methylene blue photodegradation. *Applied Clay Science*, v. 170, p. 46–56, 15 mar. 2019.

ZOLGHARNEIN, J.; BAGTASH, M.; SHARIATMANESH, T. Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- $\gamma$ -alumina. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 137, p. 1016–1028, 25 fev. 2015.

## CAPÍTULO 1

### PREPARO E AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO LAMELAR TERNÁRIO (MgCeAl) MAGNÉTICO IMPREGNADO COM TiO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO

#### Resumo

Um novo fotocatalisador preparado a partir de hidróxidos duplos lamelares ternários (Mg, Ce, Al) pelo método de coprecipitação e impregnado com TiO<sub>2</sub> e propriedades magnéticas foi sintetizado com sucesso. Foram utilizadas diferentes proporções molares entre os cátions trivalentes, variando a proporção de Ce<sup>3+</sup> na relação Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup>+Al<sup>3+</sup>). O efeito sinérgico entre Ce<sup>3+</sup> e TiO<sub>2</sub> levou a um aumento significativo na atividade fotocatalítica e cinética do MgCeAl-TiO<sub>2</sub> para a fotodegradação do corante Azul de Metileno (AM) na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>, utilizando radiação UV-visível (corte filtro  $\lambda > 300$  nm).

Os materiais estudados foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia IR (FT-IR), Espectroscopia Raman, Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) e determinação do Potencial Zeta. O fotocatalisador sintetizado que apresentou maior eficiência foi aquele com composição de Ce<sup>3+</sup> = 5% e Al<sup>3+</sup> = 95%, além de ter 5% do seu peso composto por óxido de ferro magnético (5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>), apresentando alta atividade fotocatalítica, degradando completamente (~100%) o corante no tempo de 90 minutos.

Palavras-Chave: Hidróxido duplo lamelar; HDL magnético; Fotocatálise; Cério; Dióxido de titânio

## 1. Introdução

Processos Oxidativos Avançados (POA) têm demonstrado grande potencial como método alternativo para remoção de poluentes orgânicos. Embora esses POAs possuam metodologias de operação diferentes, todos seguem o mesmo princípio, que é a geração de radicais hidroxila, como oxidantes, que acabam degradando os contaminantes presentes na água (DANG et al., 2016). Entre esses processos, a fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores como catalisadores tem demonstrado grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, sendo capaz de mineralizá-los em dióxido de carbono e água. O princípio básico da fotocatalise é que, como a radiação é capaz de excitar o catalisador gerando elétrons e vacâncias sobre ele, estes podem reagir com oxigênio ou água para criar radicais livres com alta capacidade oxidante, como o  $\text{OH}^\bullet$  (DANG et al., 2016; LOURES et al., 2013).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é certamente o semicondutor mais utilizado em processos de fotocatalise heterogênea porque apresenta, além de sua alta atividade, diversas vantagens como: ser inócuo, baixo custo de aquisição, fácil disponibilidade, insolubilidade em água, possibilidade de imobilização por sólidos e fácil ativação por luz (BELESSI et al., 2007; GUI et al., 2015; RUDIC et al., 2015). Porém, este fotocatalisador semicondutor apresenta energia bandgap igual a 3,1 eV ( $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ ) necessitando de ativação eletrônica pelo uso de radiação UV, o que não é o ideal para aplicações de rotina (MENEZES et al., 2020). Contudo, a eficiência alcançada com o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador para corantes orgânicos não é alta o suficiente para ser aplicada em aplicações práticas (LI et al., 2015) devido aos elétrons gerados na banda de condução ( $e_{bc}^-$ ) e às vacâncias na banda de valência ( $h_{bv}^+$ ) são facilmente recombinadas, gerando calor, sem promover reações químicas com os compostos sorvidos em sua superfície (LI et al., 2015). Muitas técnicas têm sido estudadas para promover alterações nestes valores,

diminuindo a energia necessária para a excitação, para que o composto atue na região da radiação visível (380~720 nm). (NIEN et al., 2021; NIEN; LIAO; SYU, 2022).

A síntese de compostos “terras raras” (da série dos lantanídeos e dos actinídeos) na produção de HDLs ternário é uma metodologia consolidada (IQBAL et al., 2017; IQBAL; FEDEL, 2020; ZAHEDI ASL et al., 2020). O cério tem sido utilizado na preparação de materiais compósitos com potencial para ser utilizado na degradação de compostos orgânicos poluentes (CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2012; IQBAL et al., 2017; XU et al., 2019). Porém, sua inserção em uma lamela não é tão simples, devido ao grande raio iônico do átomo de Ce (IQBAL; FEDEL, 2020). A principal característica que potencializa sua atividade catalítica é a formação do par redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , cada um com propriedades ópticas diferentes devido à diferença entre as estruturas eletrônicas de  $Ce^{3+}$  ( $4f^1 5d^0$ ) e  $Ce^{4+}$  com ( $4f^0 5d^0$ ) (CHOUDHURY; BORAH; CHOUDHURY, 2012; TONG et al., 2007), com fácil alternância entre esses dois estados, devido à baixa diferença de energia entre os estados eletrônicos 4f e 5d, que afetam diretamente a capacidade fotocatalítica do material aplicado, quando interage com outro catalisador (IQBAL et al., 2017).

Neste trabalho foi preparado HDL ternário (MgCeAl) dopado com  $TiO_2$  (MgCeAl- $TiO_2$ ) e depositado óxido de ferro magnético (Fe/MgCeAl- $TiO_2$ ), permitindo sua fácil remoção da solução aquosa. Foi avaliado o efeito sinérgico proporcionado pelo elemento cério na forma de um HDL ternário (MgCeAl) com  $TiO_2$  e óxido de ferro (Fe/MgCeAl- $TiO_2$ ) em experimentos de degradação fotocatalítica do AM realizados em um reator sob radiação UV-visível (filtro de corte  $\lambda > 300$  nm).

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais

Ambos os nitratos metálicos,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , hidróxido de sódio, carbonato de sódio, cloreto de ferro (III) hexahidratado e sulfato ferroso heptahidratado foram utilizados e obtidos da Sigma Aldrich.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  obtido da Neon (São Paulo, Brasil). O  $\text{TiO}_2$  utilizado foi o P25 adquirido da Degussa, composto por 80% de anatase e 20% de rutilo. O corante azul de metileno foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Água deionizada foi utilizada em todas as etapas deste trabalho. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza produzida com sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 2.2. Síntese do HDL $\text{MgCeAl-TiO}_2$

O compósito aplicado neste trabalho foi sintetizado pelo método de coprecipitação (LEBEDEVA et al., 2019). A razão molar dos constituintes foi de 3:1:1, respectivamente para  $\text{Mg}^{2+}:(\text{Ce}^{3+}+\text{Al}^{3+}):(\text{TiO}_2)$ . Para a síntese, uma solução aquosa A (100 mL) contendo  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  é colocada em uma solução alcalina B (150 mL) sob agitação vigorosa, composta por carbonato de sódio e dióxido de titânio. A solução A contém uma quantidade fixa de Mg, enquanto Ce e Al variam de acordo com a proporção desejada para o material, e a solução B contém uma quantidade fixa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , obtendo o compósito  $\text{Mg}_3\text{Ce}_x\text{Al}_y\text{-TiO}_2$ , onde  $X = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3$  mol e respectivamente  $Y = 0,975, 0,95, 0,9, 0,8, 0,7$  mol conforme determinado anteriormente. Após o gotejamento, o sistema é agitado por 2 horas e em seguida levado

ao tratamento termostático a 70°C por 18 horas. Na etapa seguinte, o material é lavado diversas vezes, até que a água final esteja em pH 7. O sólido então, é seco em estufa por 12 horas a 50 °C e depois triturado e passado em peneira de malha 200 (0,074 mm), sendo o pó obtido armazenado em frasco opaco de polietileno.

### **2.3. Síntese do Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>**

O óxido de ferro magnético utilizado neste trabalho foi sintetizado conforme método descrito por Toledo et al., 2011 (TOLEDO V T et al., 2011). Nesta etapa, 0,5 g do HDL MgCeAl-TiO<sub>2</sub> foram dispersos em 100 mL de água Milli-Q em pH 8,5 promovendo as diferentes cargas superficiais entre a superfície do HDL e o óxido de ferro, induzindo os materiais a ter uma interação eletrostática devido às cargas superficiais opostas.

Em seguida, três valores de massa de óxido de ferro magnético foram adicionados ao MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, formando ZFe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, onde Z = 5, 10, 20 % m/m. Em seguida, a solução foi agitada constantemente durante 120 min. O material obtido foi seco durante a noite a 70 °C, moído e passado em peneira de malha 200 para obtenção de partículas com diâmetro menor que 0,074 mm. O Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> apresentou propriedades magnéticas quando testado com ímã de 0,3 T, sendo então atraído.

### **2.4. Caracterização**

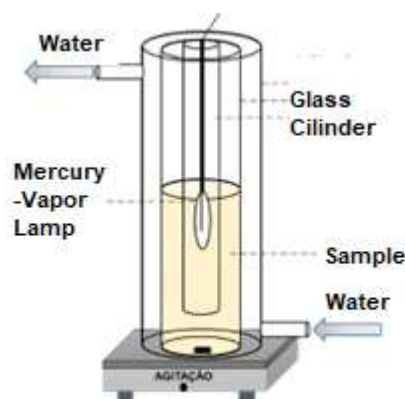
As análises de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foram realizadas diretamente na amostra em um espectrômetro VARIAN 660-IR (VARIAN, Palo Alto, Califórnia, EUA) com um acessório de refletância atenuada PIKE GladiATR na região

de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As análises de espalhamento Raman foram realizadas utilizando espectrofotômetro MicroRaman System – InVia Renishaw, na região de 100 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando radiação de excitação de 633 nm. Os espectros de refletância difusiva foram obtidos no espectrofotômetro UV-vis Thermo Scientific Evolution Array de 300 a 800 nm. As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um sistema de difração de raios X D-8 Discover (Bruker) usando radiação  $\text{Cu } -\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e um espelho Goebel. As medições foram feitas com variações angulares de 5-80° ( $2\theta$ ) e 0,05 graus  $\text{s}^{-1}$ . Também foram realizadas análises para quantificar os elementos presentes nos principais materiais de referência, que foram realizadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) modelo Optima 8300 DV da Perkin Elmer. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. Este microscópio eletrônico é equipado com um detector de deriva de silício (SDD) para análise da composição química das amostras por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS). O potencial zeta dos catalisadores foi determinado utilizando um analisador Zetasizer Nano ZS (ZEN 3600, Malvern Instruments), utilizando uma cubeta DTS1070 em valores de pH variando de 3 a 12.

A quantificação dos elementos presentes no HDL foi feita pela digestão de 50 mg do material em 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de peróxido de hidrogênio. O sistema foi então aquecido a 150°C em uma capela por cerca de 3 horas para digestão completa. Os extratos digeridos foram vertidos para um balão volumétrico de 50,00 mL e quantificados por ICP-OES.

## 2.5. Experimentos de fotocatalise

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um fotorreator, representado esquematicamente na **Figura 6**. O sistema consiste em uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem bulbo de proteção, envolta em um cilindro de vidro (filtro de corte > 300 nm) (DE ALMEIDA et al., 2017). Este tubo foi colocado no centro de outro cilindro de vidro contendo 300 mL de solução de AM 20 mg L<sup>-1</sup> em pH natural, e em seguida foi adicionado o fotocatalisador. Para evitar o superaquecimento causado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reator foi envolto por um sistema de água corrente que manteve a temperatura do sistema em 30 ± 2 °C. O sistema foi inicialmente mantido no escuro sob agitação por 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção, sendo então coletada a primeira amostra. A solução foi então exposta à radiação visível fornecida pela lâmpada de mercúrio e, a cada 30 minutos, foram coletados 3 mL de amostras durante um período de 240 minutos. O catalisador foi separado da solução antes da medição por espectrofotometria UV-visível a 665 nm. Uma reação em branco foi realizada nas mesmas condições, mas sem adição de catalisador. O carbono orgânico total foi quantificado utilizando um analisador TOC-5000A da Shimadzu..



**Figura 6:** Design esquemático do reator fotocatalítico

A reutilização do compósito magnético 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> foi realizada para avaliar sua atividade fotocatalítica por seis ciclos consecutivos. Em cada ciclo consecutivo, 300 mg do fotocatalisador foram adicionados a 300 mL de soluções de 20 mg L<sup>-1</sup> de AM, e mantidos sob agitação por 90 min sob a incidência de luz. Em seguida, o fotocatalisador foi separado da solução por magnetização, lavado com água destilada e seco a 50°C. Todos os experimentos neste trabalho foram realizados em triplicata (n = 3).

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Quantificação dos metais

A técnica ICP-OES foi utilizada para quantificar os metais presentes nas amostras de HDLs. A Tabela 1 apresenta os valores em mg L<sup>-1</sup> obtidos por ICP-OES, e a proporção molar do compósito inicial idealizado e do final obtido por esta metodologia, ambos calculados para cada elemento com base na quantidade de Mg na estrutura.

Tabela 1: Quantificação por ICP-OES dos metais constituintes no HDL

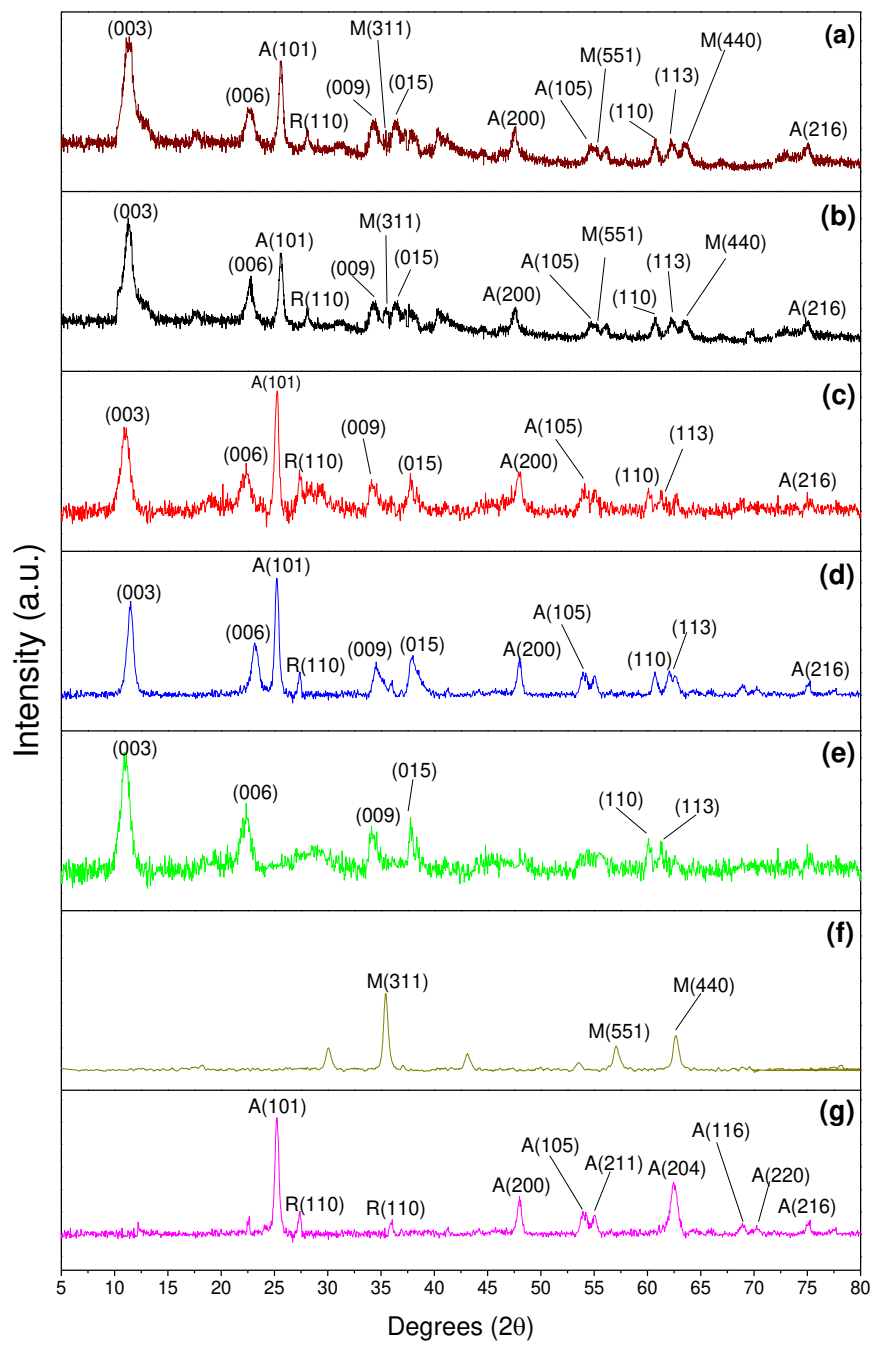
Material	Mg (mg L <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	Al (mg L <sup>-1</sup> )	Ti (mg L <sup>-1</sup> )	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	Composição Química	
						Initial	Final
5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub>	1,833	0,154	0,678	1,257	0,250	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.05</sub> Al <sub>0.95</sub> Ti <sub>1</sub> Fe <sub>0.25</sub>	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.047</sub> Al <sub>0.98</sub> Ti <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.17</sub>
MgCeAl-TiO <sub>2</sub>	1,724	0,143	0,638	1,182	-	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.05</sub> Al <sub>0.95</sub> Ti <sub>1</sub>	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.043</sub> Al <sub>1</sub> Ti <sub>1.02</sub>
MgAl-TiO <sub>2</sub>	1,814	-	0,677	1,225	-	Mg <sub>3</sub> Al <sub>1</sub> Ti <sub>1</sub>	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.97</sub> Ti <sub>1.05</sub>
MgCeAl	1,955	1,079	0,574	-	-	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub>	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.28</sub> Al <sub>0.79</sub>

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que a metodologia utilizada para a síntese dos HDLs é eficiente, pois as proporções obtidas experimentalmente se aproximaram das objetivadas. A diferença encontrada nos resultados pode ser devida à

incorporação incompleta dos cátions na estrutura lamelar, ou à precipitação preferencial dos cátions na forma de hidróxidos (DE ALMEIDA et al., 2015).

### **3.2. Difração de raios X (XRD)**

Os difratogramas obtidos para os diferentes materiais estudados é mostrado na **Figura 7**. Os valores de  $2\theta$  para os picos  $11,4^\circ$ ,  $23,15^\circ$ ,  $34,55^\circ$ ,  $38,5^\circ$  e  $61,2^\circ$  correspondentes às reflexões (003), (006), (009), (015) e (113) respectivamente, indicam a presença de uma estrutura multicamadas, semelhante à hidrotalcita (BUKHTIYAROVA, 2019; ZHONG et al., 2013). Na Tabela 2 estão as distâncias basais para as reflexões (003) e (006) destes materiais.



**Figura 7:** XRD para: 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (reuso) (a), 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (b), MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (c), MgAl-TiO<sub>2</sub> (d) MgCeAl (e), Fe-O (f) and TiO<sub>2</sub> (g)

Tabela 2: Distâncias basais obtidas para os diferentes fotocatalisadores

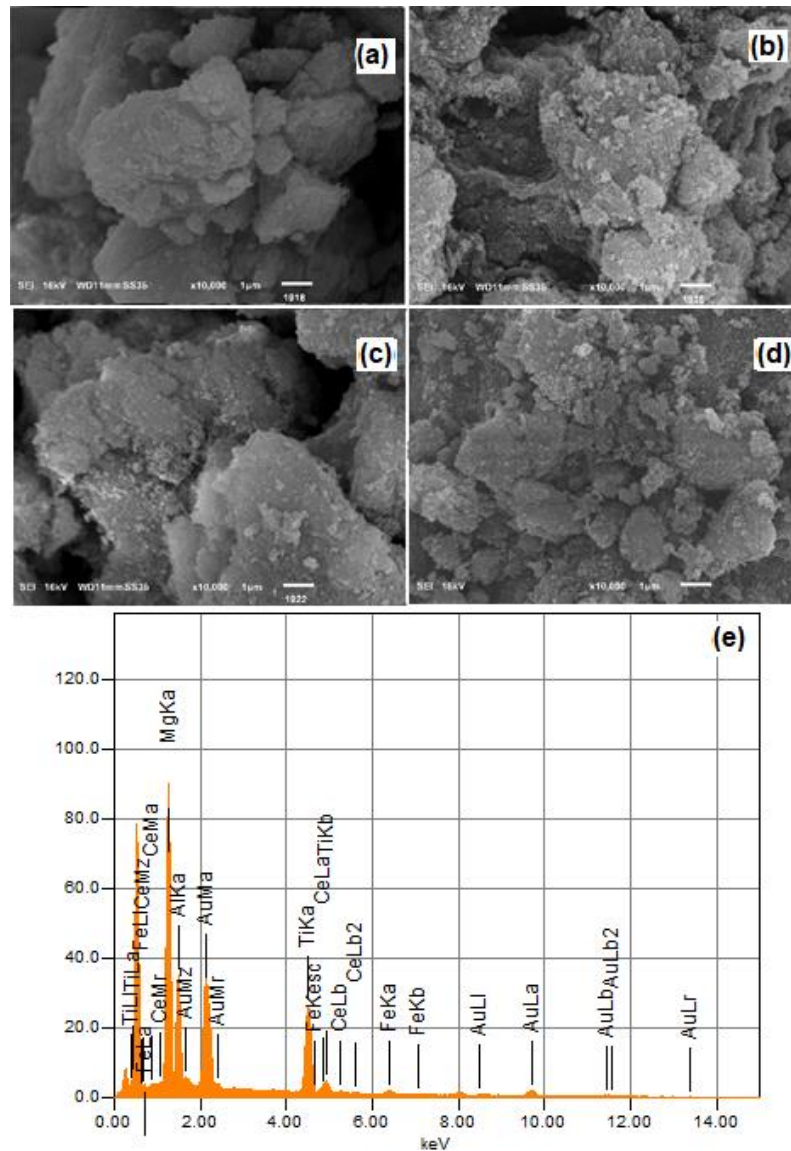
Material	(003)		(006)	
	$2\theta$	d (Å)	$2\theta$	d (Å)
MgCeAl-TiO <sub>2</sub>	10,9°	4,20	22,05°	4,24
MgAl-TiO <sub>2</sub>	11,5°	3,99	23,3°	4,02
MgCeAl	10,75°	4,26	22,45°	4,16

Os valores obtidos para d(003), referente à reflexão do espaçamento basal de estruturas semelhantes à hidrotalcita (DEL ARCO et al., 1999; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001) e a distância para MgAl-TiO<sub>2</sub> são adequados para estruturas cujo carbonato é o ânion intercamada (BOCLAIR et al., 1999; BORGES et al., 2020). O d(003) para os compósitos contendo Ce na estrutura, 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, MgCeAl-TiO<sub>2</sub> e MgCeAl na **Figura 7**(b,c,e) estão de acordo com os valores encontrados para HDLs contendo Ce em sua estrutura (IQBAL; FEDEL, 2020; ZAHEDI ASL et al., 2020). O raio iônico do Ce<sup>3+</sup> é muito maior que o do Al<sup>3+</sup>, o que significa que sua substituição na estrutura causará um deslocamento para valores menores de grau  $2\theta$ , e conseqüentemente maior espaçamento d. Como pode ser observado na Tabela 2, tanto os planos (003) quanto (006) das distâncias basais apresentam um aumento de 0,21 Å com a adição de Ce na estrutura do material, o que indica sua participação na formação da lamela.

Na **Figura 7**(g) são mostrados os picos relativos às estruturas de TiO<sub>2</sub>, denominados A(xyz) para anatase e R(xyz) para estruturas rúflicas. Esses picos são claramente visíveis na **Figura 7** (a-d), mostrando que este composto é apenas depositado na estrutura. O mesmo pode ser dito sobre os picos magnéticos de óxido de ferro, mostrados na **Figura 7** (f), denominados M(xyz), que também estavam apenas sobrepostos no difratograma da **Figura 7**. Isto indica que tanto a deposição de titânio quanto de ferro não altera a estrutura lamelar do compósito, apontando que esta combinação é provavelmente um processo físico.

### 3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Na **Figura 8** são apresentadas as imagens referentes aos resultados de composição, para o material três bases e o material aplicado 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, por análise de EDS e MEV.

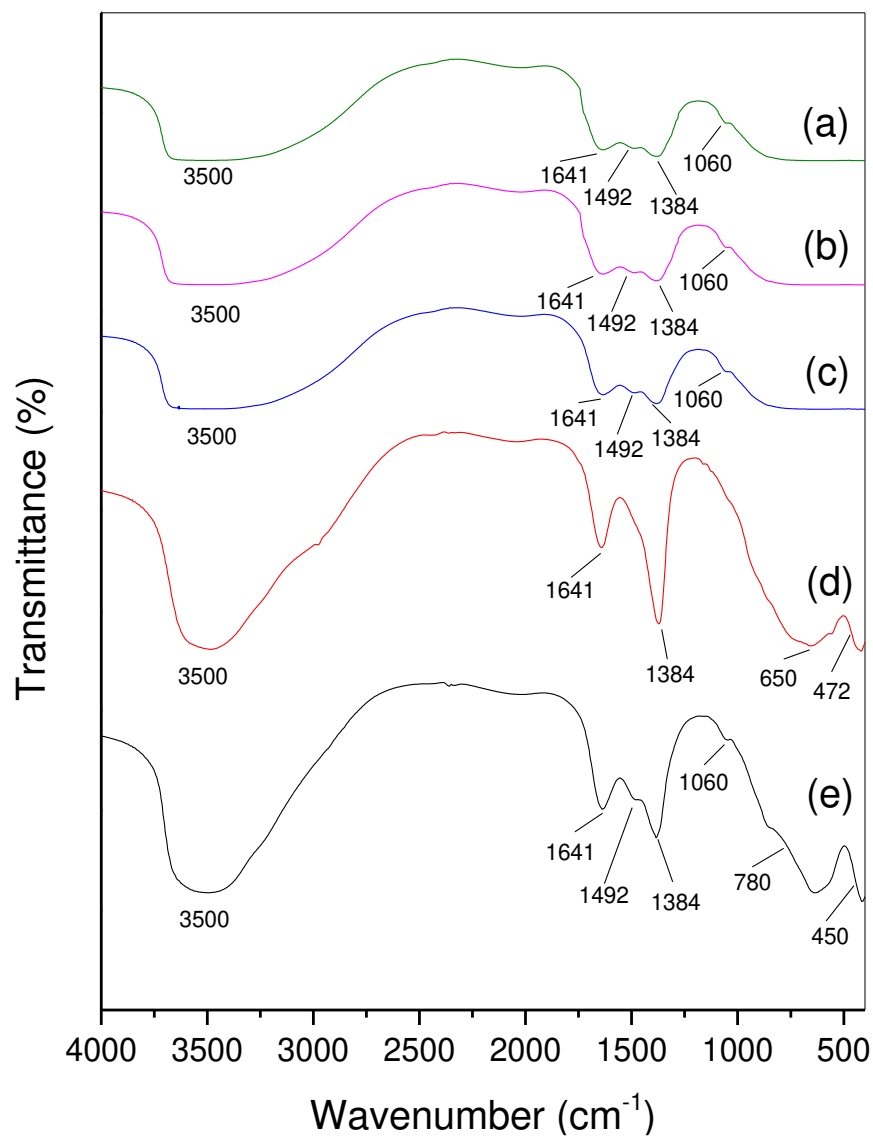


**Figura 8:** Imagens de MEV para MgCeAl (a), MgAl-TiO<sub>2</sub> (b), MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (c), 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (d) e espectro EDS para o 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (e)

Com as imagens de MEV é possível verificar que os HDLs são constituídos por grânulos homogêneos. As amostras com TiO<sub>2</sub> incorporado na **Figura 8**(b-d) apresentam uma superfície mais heterogênea, indicando que este composto está presente na superfície do material. O EDS confirma que a composição metálica esperada do 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> foi alcançada. A análise EDS (**Figura 8e**) permitiu avaliar a presença de componentes do 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub>, e suas quantidades foram determinadas por ICP-OES (Tabela 1).

### 3.4. Espectroscopia infra vermelho (FTIR)

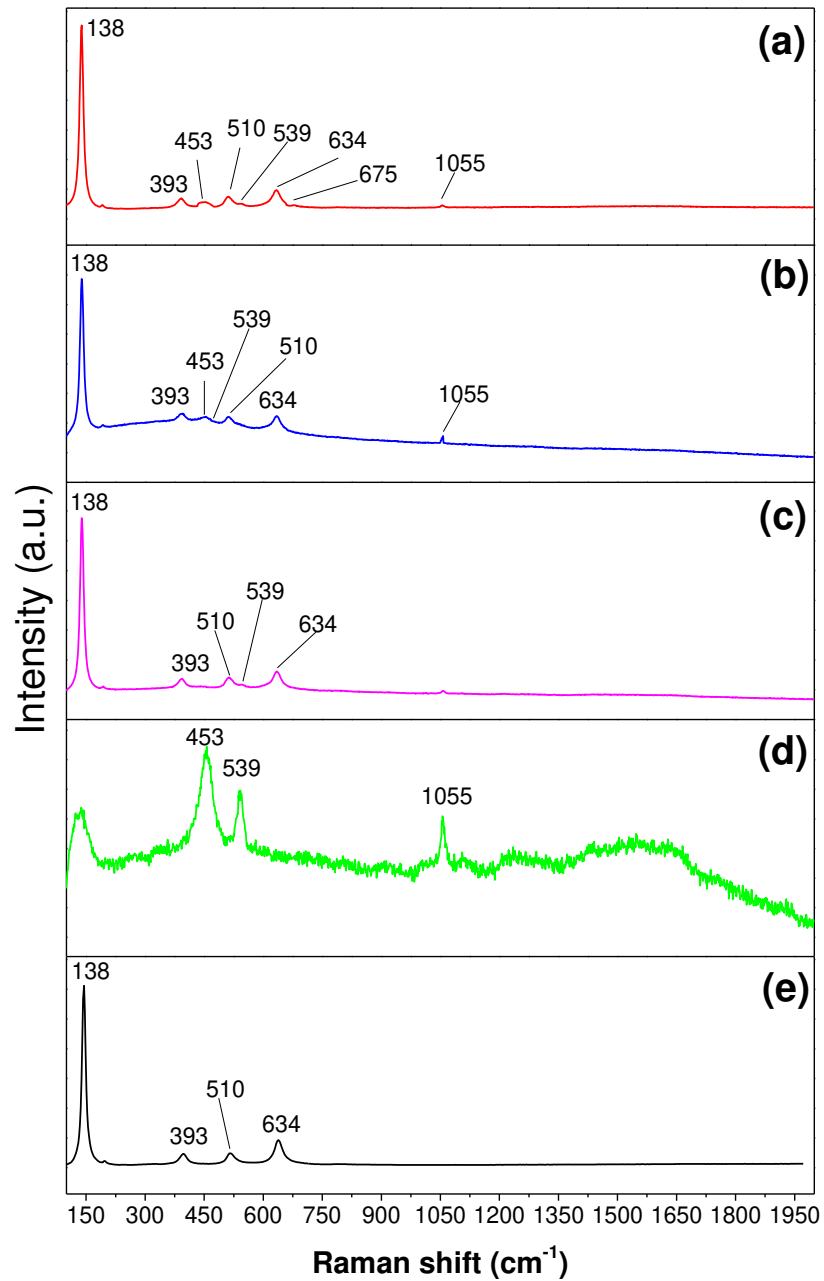
A **Figura 9** mostra os espectros infravermelhos obtidos após a síntese dos diferentes materiais. Em todos os materiais analisados, em torno da região de 3500 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda larga referente a ligação O-H, relacionada aos hidróxidos que constituem a estrutura do HDL e de algumas moléculas de água adsorvidas no material (TOLEDO V T et al., 2011; YANG et al., 2005). O pico intenso na região de 1384 cm<sup>-1</sup> está relacionado ao carbonato utilizado como ânion interlamelar (MIRANDA et al., 2015) e o pico em 1641 cm<sup>-1</sup> é da sobreposição dos dobramentos da ligação O-H (MALLAKPOUR; NAGHDI, 2022). O estiramento Ti-O está em 472 e 650 cm<sup>-1</sup>, e é claramente visto na **Figura 9**(d) para o compósito MgAl-TiO<sub>2</sub> (LIN et al., 2011; VERMA et al., 2005). As bandas presentes na região de 450-780 cm<sup>-1</sup> estão associadas aos estiramentos Al-O e Mg-O (MIRANDA et al., 2015; ZAHEDI ASL et al., 2020). O alongamento na região de 450 cm<sup>-1</sup>, característico da ligação Ce-O (GOHARSHADI; SAMIEE; NANCARROW, 2011) não pode ser bem distinguido nestes espectros.



**Figura 9:** Espectros FT-IR para os HDLs: 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (reuso) (a), 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (b), MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (c), MgAl-TiO<sub>2</sub> (d), MgCeAl (e) e MgAl

### 3.5. Espectroscopia Raman

A **Figura 10** mostra o espectro Raman entre 100 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  para os fotocatalisadores.

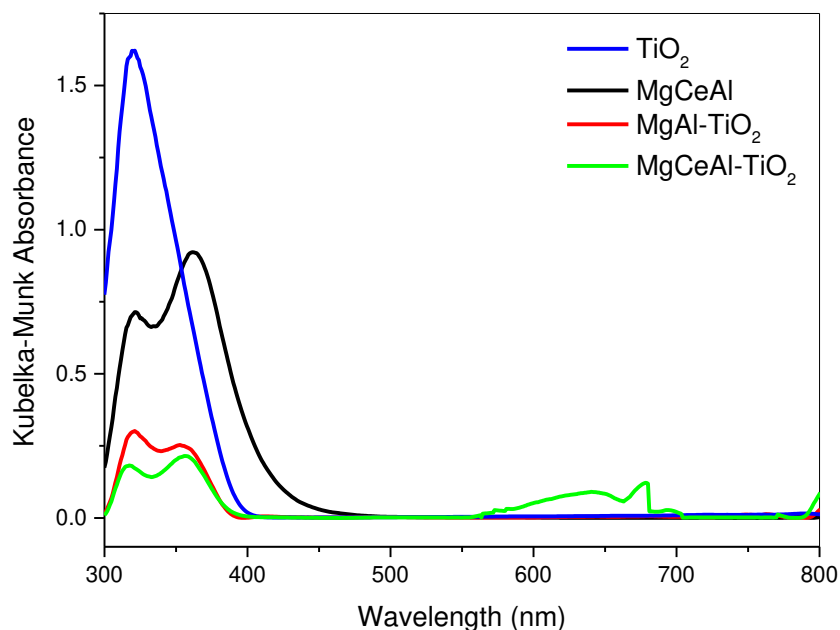


**Figura 10:** Espectros Raman para os HDLs: 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (a), MgCeAl-TiO<sub>2</sub> (b), MgAl-TiO<sub>2</sub> (c), MgCeAl (d) e para o TiO<sub>2</sub> (e)

Observa-se na **Figura 10(a-c)** que os compósitos contendo  $\text{TiO}_2$  apresentam picos em 138, 393, 510 e  $634 \text{ cm}^{-1}$ . Esses picos estão relacionados à presença de  $\text{TiO}_2$  na **Figura 10(e)** no material, pois se referem às bandas  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1g}+A_{1g}$  e  $E_g$  da fase anatase do dióxido de titânio (CHOI; JUNG; KIM, 2005; ILIE et al., 2017). Os picos do espectro do  $\text{TiO}_2$  na **Figura 10(e)** é cerca de 350 vezes mais intenso que o espectro de  $\text{MgCeAl}$  na **Figura 10(d)**, o que torna a resolução dos outros picos na **Figura 10(a-c)** pouco destacada. A banda nítida observada em  $1055 \text{ cm}^{-1}$  para todos os materiais de HDL é associada ao carbonato presente no material como um ânion interlamelar (THEISS et al., 2015). Na **Figura 10(a)**, observa-se uma banda em  $675 \text{ cm}^{-1}$  referente ao óxido de ferro magnético presente no  $5\text{Fe}/\text{MgCe5Al-TiO}_2$  (MILAGRES et al., 2020). A banda de vibração em  $539 \text{ cm}^{-1}$  é característica de HDLs à base de Mg e Al, utilizando  $\text{CO}_3^{2-}$  como ânion interlamelar (ROZOV et al., 2010). Na **Figura 10(d)** observa-se uma banda intensa em  $453 \text{ cm}^{-1}$  referente à ligação cério-oxigênio presente na estrutura lamelar do HDL ( $\text{MgCeAl}$ ) (ATKINSON et al., 2019). Na **Figura 10(a, b)**, observa-se a banda  $453 \text{ cm}^{-1}$ , o que mostra que o HDL ternário foi sintetizado com sucesso.

### 3.6. Determinação da absorbância por reflectância difusa e valores de Band-gap

Os espectros de refletância difusa para a absorção UV-visível de amostras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgCeAl}$ ,  $\text{MgAl-TiO}_2$  e  $\text{MgCeAl-TiO}_2$  são mostrados na **Figura 11**.



**Figura 11:** Espectros de absorbância por reflectância difusa UV-vis para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgCeAl}$ ,  $\text{MgAl-TiO}_2$  e  $\text{MgCeAl-TiO}_2$ .

Estes espectros mostram que todos os materiais possuem forte absorção na região ultravioleta ( $\lambda < 300$  nm). Apenas o material  $\text{MgCeAl-TiO}_2$  apresenta absorção significativa na região de 630 nm, apontando que possui alguma atividade com excitação por luz visível. As bandas de absorção regulares para o  $\text{Ce}^{3+}$  estão geralmente em 330 nm (MINISCALCO; PELLEGRINO; YEN, 1978). Uma provável explicação para a atividade fotocatalítica deste material na região do espectro visível é a possibilidade da ocorrência do efeito nefelauxético do Ce, que gera uma banda de absorção na região de 630 nm (VAN DEN EECKHOUT; SMET; POELMAN, 2010; XIE et al., 2004) Os dados obtidos do espectro de refletância foram tratados utilizando a função Kubelka-Munk (Eq. 1), onde R é o valor de refletância obtido na espectroscopia. Para determinar os valores de band-gap, foi traçado um gráfico de  $[F(R) \text{ } h\nu]^{1/2}$  vs  $h\nu$ , e a parte linear da curva gerada foi

extrapolada para  $[F(R) h\nu]^{1/2} = 0$  (CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2012). Usando esta metodologia, os valores de band-gap para cada material foram determinados e são mostrados na Tabela 3.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 1})$$

Tabela 3: Valores de band-gap obtidos para os diferentes materiais

Material	Band-Gap (eV)
TiO <sub>2</sub>	3,17
MgCeAl	1,88
MgAl-TiO <sub>2</sub>	2,20
MgCe <sub>2,5</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	1,92
MgCe <sub>5</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	1,81
MgCe <sub>10</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	2,13
MgCe <sub>20</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	2,31
MgCe <sub>30</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	2,56

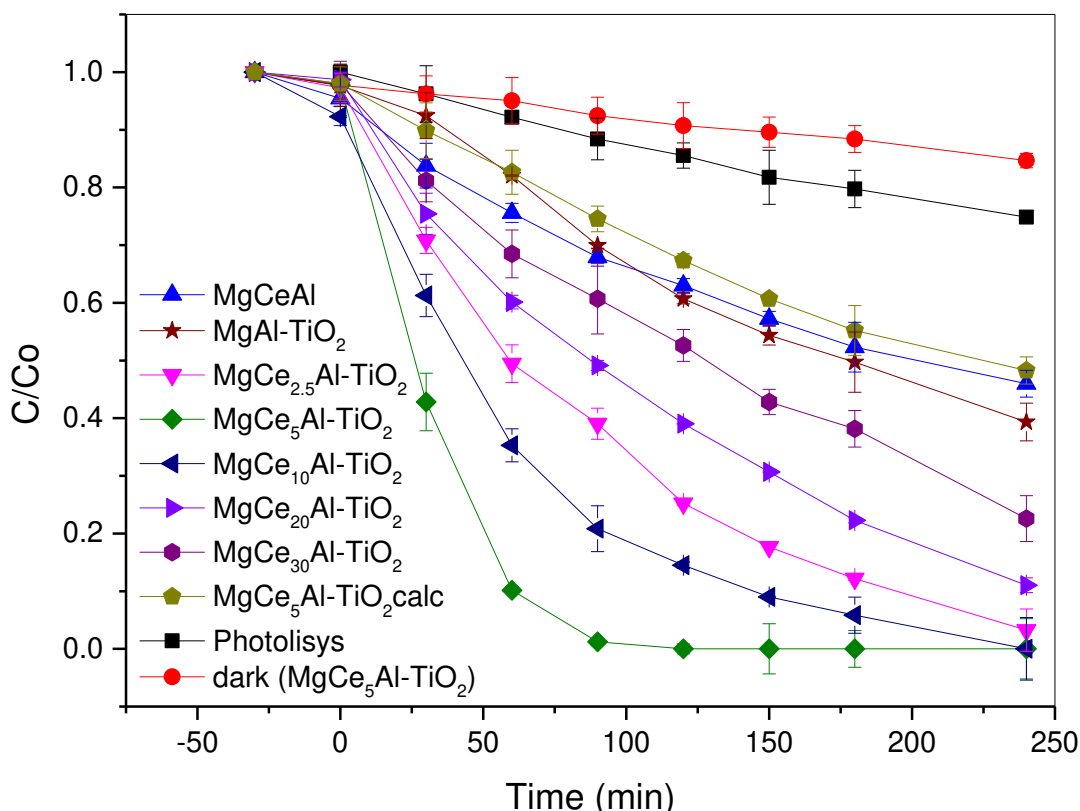
Como pode ser observado, o band-gap dos materiais diminui com a adição de Ce em sua estrutura até o MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>, mas à medida que sua quantidade aumenta o valor do band-gap também aumenta, indicando que para a aplicação em fotocatalise com radiação visível uma quantidade menor de Ce é ideal. O MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> apresentou a menor energia de ativação, mas conforme mencionado por Z. Li et al, 2015 (LI et al., 2015) formação de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> podem não ser muito eficaz e terem uma recombinação rápida.

Conforme mostrado na Tabela 3, no MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> a quantidade de cério torna-se suficiente para que a transição do nível de energia Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> no compósito atinja o valor de 1,8 eV, o que induz transferência de carga entre a banda de valência e condução do TiO<sub>2</sub>. O valor de 1,8 eV está relacionado na literatura aos diferentes níveis de energia

entre as transições  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  (XU et al., 2006). Portanto, no  $MgCe_5Al-TiO_2$  obteve-se melhor eficiência fotocatalítica, deslocando a absorção da luz para o visível, ou seja, maiores comprimentos de onda e menor energia.

### 3.7. Atividade fotocatalítica

A **Figura 12** mostra a degradação de uma solução aquosa de AM na concentração de  $20\text{ mg L}^{-1}$  por compósitos preparados com diferentes quantidades de cério.

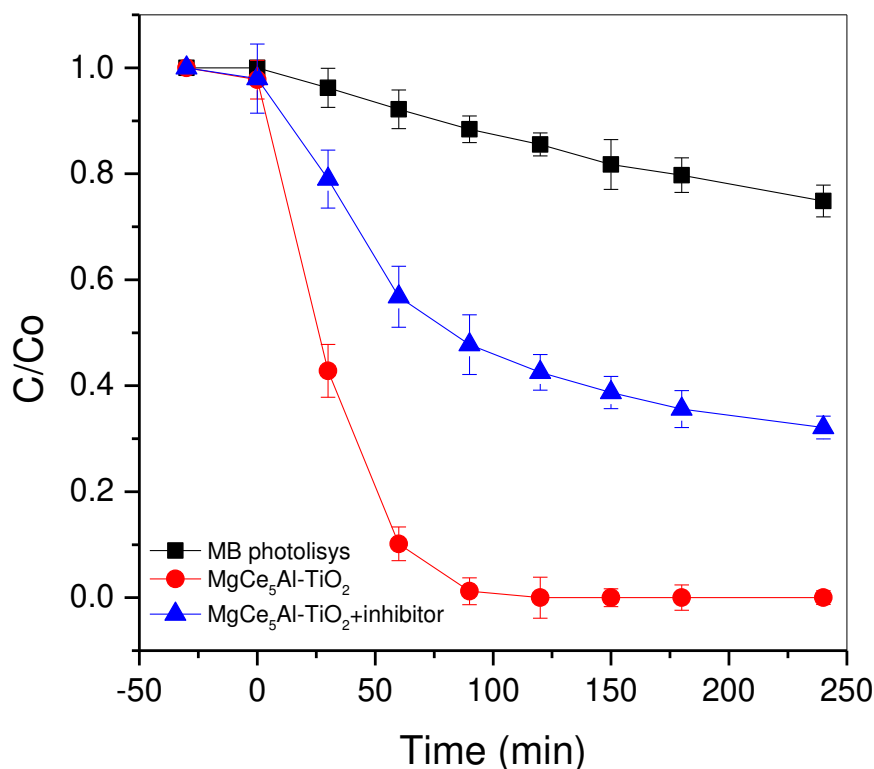


**Figura 12:** Resultados de degradação em AM  $20\text{ mg L}^{-1}$  para materiais com diferentes quantidades de Ce em comparação com a fotólise, adsorção no escuro e fotocatalisador calcinado em dose de  $1\text{ g L}^{-1}$  em pH natural

Observa-se que o corante apenas na presença de luz (fotólise) apresentou remoção de 26% em um intervalo de tempo de 240 min. Dentre os materiais estudados, o  $MgCe_5Al-TiO_2$  foi o que apresentou maior eficiência, alcançando ~100% de remoção de AM em 90 min. Os compósitos  $MgCeAl$  e  $MgAl-TiO_2$  apresentaram remoção de 55% e

61% de AM, respectivamente, em 240 min. Observou-se que os HDLs contendo cério e  $\text{TiO}_2$  apresentaram um efeito sinérgico, aumentando a eficiência fotocatalítica. Ao comparar  $\text{MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$  com  $\text{MgAl-TiO}_2$  em 90 min, o HDL contendo cério proporcionou um ganho de 70% na remoção de AM. O compósito  $\text{MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$ , que se mostrou mais eficiente, foi submetido à calcinação por 4h a 500 °C. O material calcinado ( $\text{MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$  calc) apresentou remoção de apenas 52% do AM quando comparado ao material não calcinado. O processo de calcinação destrói a estrutura lamelar, resultando em uma mistura de óxidos (DE ALMEIDA et al., 2015). Assim, pode-se observar que o óxido de cério formado durante a calcinação não proporciona o mesmo efeito sinérgico com o  $\text{TiO}_2$ , quando comparado ao HDL que possui hidróxidos de cério em sua estrutura.

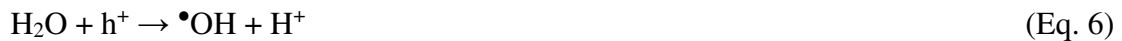
Outro estudo realizado foi a utilização do isopropanol, como inibidor de formação de radicais, para verificar se a remoção obtida neste trabalho ocorreu devido à formação de radicais pelo fotocatalisador. Esse álcool interage com os radicais hidroxila livres presentes na solução, e impede sua ação com outros compostos do sistema (HOU et al., 2016; MA et al., 2018). Neste teste foi adicionada ao sistema reacional uma concentração de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de isopropanol, sendo utilizado  $\text{MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$  devido à sua maior eficiência nos testes iniciais. O resultado obtido é mostrado na **Figura 13**. Quando o inibidor é adicionado, verifica-se que a remoção do corante na solução não apresenta a mesma tendência de quando o HDL atua livremente, apresentando apenas 68% de eficiência em um tempo de 240 min, enquanto o mesmo material agindo sem o inibidor degrada 100% do corante em 90 min. Isto indica que o inibidor impediu a formação de radicais hidroxila livres, implicando que a maior degradação mostrada neste estudo ocorre pela formação deste radical promovido pelo catalisador sintetizado.



**Figura 13:** Comparação entre os resultados obtidos para a degradação de AM em diferentes sistemas reacionais

O mecanismo de degradação do corante por fotocatalise pode ser proposto de forma semelhante ao descrito por Choudhury et al. 2014 (CHOUDHURY; CHETRI; CHOUDHURY, 2014) Sabendo que o  $Ce^{3+}$  possui alta capacidade de adsorver moléculas de  $O_2$ , podemos dizer que o gás oxigênio interage com as lacunas presentes na superfície e acaba migrando para o interior das lamelas. Após a absorção de luz, o  $TiO_2$  produz lacunas em sua banda de valência (VB) e elétrons em sua banda de condução (CB) (Eq. 2), o  $h_{VB}^+$  e  $e_{CB}^-$  formados podem se recombinar, sem promover nenhuma reação, apenas liberando energia (CHOUDHURY; BORAH; CHOUDHURY, 2012) (Eq. 3).  $Ce^{3+}$  possui um elétron no orbital 4f que é transferido para o oxigênio formando o radical superóxido (Eq. 4), enquanto as vacâncias ( $h^+$ ) interagem com a água para formar radicais hidroxila (SHAIK ALI et al., 2021)(Eq. 5), em mecanismo semelhante ao mostrado na (Eq. 6). Ao mesmo tempo, o HDL irá interagir com moléculas de água e ânions hidróxido presentes

no sistema reacional, bem como com moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do catalisador, formando radicais superóxido ( $O_2^\bullet$ ) (SHAIK ALI et al., 2021)(Eq. 7 and Eq. 8). O radical superóxido pode reagir com um próton formando um radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ) (MENEZES et al., 2020; RAUF et al., 2022) (Eq. 9). O radical hidroperoxil reage com elétrons e prótons presentes no sistema para formar peróxido de hidrogênio (Eq. 10), que quando reage com um  $e^-$  é transformado em um radical hidroxila e um ânion hidroxila (Eq. 11). Os radicais superóxido, assim como os radicais hidroxila, reagem com o corante promovendo sua degradação (Eq. 12 e Eq. 13)



O Ce na lamela da estrutura possui baixo valor de band-gap, o que facilita a promoção de mais elétrons para sua banda de condução (MAENG; CHOI, 2012; XIE et al., 2004). Na banda de condução do cério é mais fácil a passagem dos elétrons da banda de condução do Ce para o  $TiO_2$ , onde podem promover a reação de catálise (DANG et

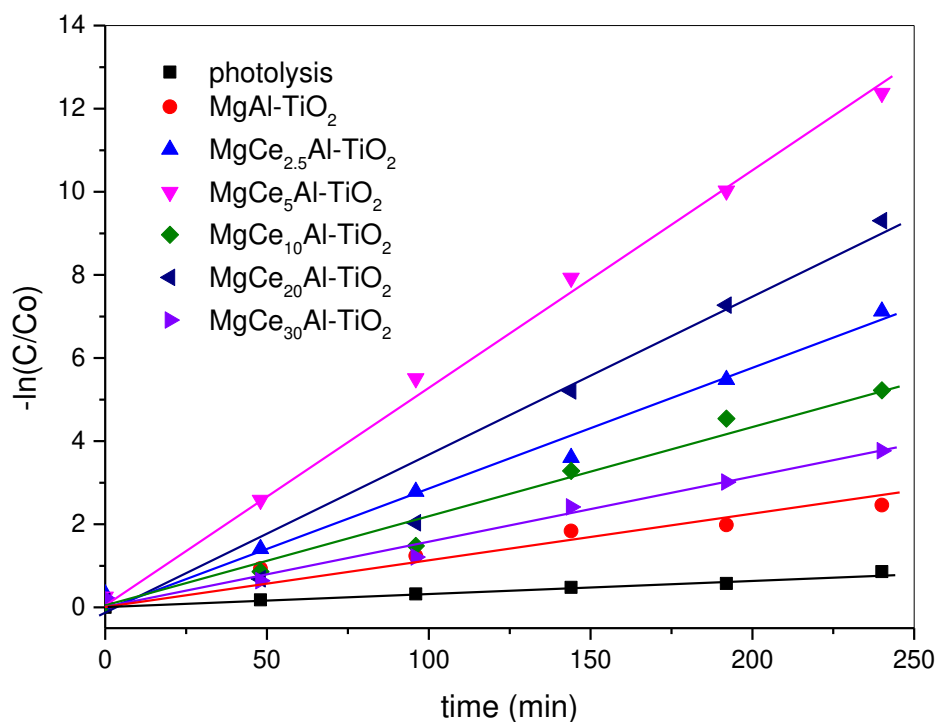
al., 2016). Além disso, a presença do Ce inibe a recombinação elétron-buraco, o que melhora a atividade catalítica do titânio (MERMANA et al., 2017)

### 3.7.1. Cinética de reação

Para descrever a cinética de degradações orgânicas de pseudo-primeira ordem, que ocorrem em uma interface sólido-líquido, normalmente é utilizada a relação Langmuir-Hinshelwood (MIRANDA et al., 2015). Este modelo pode ser reduzido à (Eq. 14), quando se trabalha com adsorção relativamente fraca e/ou baixas concentrações iniciais de compostos orgânicos, onde  $C$  é a concentração do corante no tempo final,  $C_0$  é a concentração no tempo inicial,  $k_{app}$  é uma constante e  $t$  é o tempo do experimento. Os resultados dos estudos cinéticos de fotocatalise são mostrados na **Figura 14**, e os valores das constantes cinéticas  $k_{app}$  de cada material são apresentados na Tabela 4. Com esta constante é possível calcular o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) ( Eq. 15), que é o parâmetro que indica quando a concentração da solução atingirá metade da concentração inicial, sendo um dos parâmetros mais importantes para a comparação de taxas de reação de pseudo-primeira ordem (DE ALMEIDA et al., 2017).

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app} t \quad (\text{Eq. 14})$$

$$t_{(1/2)} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (\text{Eq. 15})$$



**Figura 14:** Efeito da variação de Ce no HDL na cinética de reação

Tabela 4: Parâmetros  $k_{app}$  e  $t_{1/2}$  para os diferentes materiais empregados

Material	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Photolysis	0,00336	206,294	0,9895
MgAl-TiO <sub>2</sub>	0,00763	90,845	0,9823
MgCe <sub>2.5</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	0,02801	24,746	0,9897
MgCe <sub>5</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	0,05389	12,862	0,9819
MgCe <sub>10</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	0,04351	15,931	0,9823
MgCe <sub>20</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	0,02756	25,151	0,9801
MgCe <sub>30</sub> Al-TiO <sub>2</sub>	0,01235	56,125	0,9924

Conforme visto na **Figura 14** e Tabela 4, a equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem está em bom ajuste, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,98. O material MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> apresentou  $k_{app} = 0,05389 \text{ min}^{-1}$ , o maior valor entre os estudados e o menor tempo de meia vida  $t_{1/2} = 12,862 \text{ min}$ , e conseqüentemente foi o

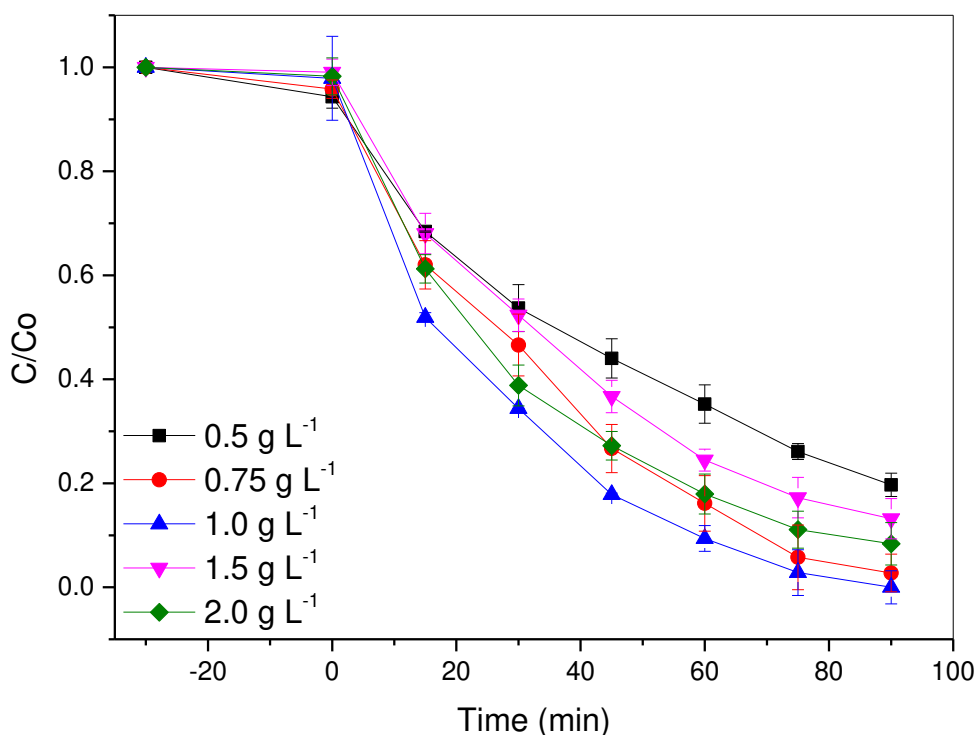
compósito que apresentou maior taxa de degradação no intervalo de tempo. Observa-se que a partir do compósito MgAl-TiO<sub>2</sub> com o aumento do Ce no LDH até MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>, há uma diminuição no valor de t<sub>1/2</sub>, de 90,845 para 12,862 min, o que indica que a cinética do processo aumenta com a inserção de cério na lamela. Compósitos contendo mais cério que o HDL MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> tiveram um aumento no t<sub>1/2</sub>, e conseqüentemente cinética mais lenta. Este estudo demonstra que o MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> é o fotocatalisador mais eficiente dentre os sintetizados neste trabalho, para aplicação na degradação do corante AM. Observa-se que o compósito contendo cério (MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>) apresenta um aumento no valor de t<sub>1/2</sub> de sete vezes para a fotodegradação do AM, quando comparado ao material sem cério (MgAl-TiO<sub>2</sub>). Portanto, pode-se concluir que a presença de cério na HDL pode contribuir significativamente para a remoção de compostos orgânicos da solução aquosa.

### 3.7.2. HDL magnético e experimentos de dosagem

O processo de magnetização do HDL foi realizado para facilitar sua remoção, pela aplicação de um campo magnético externo. O compósito que apresentou maior eficiência na remoção de AM (MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>) foi dopado com óxido de ferro, obtendo-se o compósito magnético (Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>). Na preparação do compósito Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>, uma quantidade de óxido de ferro foi adicionada a uma solução aquosa com valor de pH ajustado para 8,5, que é um pH maior que o pH<sub>zcp</sub> do óxido de ferro (pH<sub>zcp</sub> = 7,5) (BALBINO et al., 2020) e inferior ao pH<sub>zcp</sub> do compósito (pH<sub>zcp</sub> = 9,7). Assim, o ferro permanece retido no compósito pela interação eletrostática entre as cargas positivas do compósito e as cargas negativas do óxido de ferro. O material que apresentou maior eficiência na remoção de MB (~100%) foi aquele que continha a menor quantidade de Fe inserido (5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>). Nos compósitos contendo maior quantidade de ferro, a

remoção de AM foi de 95% para 10Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> e 89% para 20Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>. Ao comparar o 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> com o composto sem óxido de ferro (MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>) obteve-se a mesma eficiência fotocatalítica. Portanto, o 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> foi utilizado em estudos fotocatalíticos subsequentes.

Foram realizados estudos para verificar a melhor dose do composto magnético (5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>) para remoção de 20 mg L<sup>-1</sup> de AM. Pode-se observar na **Figura 15** que a dose de 1,0 g L<sup>-1</sup> foi a que proporcionou maior remoção de AM. Portanto, a dose permaneceu a mesma (1,0 g L<sup>-1</sup>) quando comparada ao material não magnético (MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>).



**Figura 15:** Degradação fotocatalítica de AM empregando o 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> em diferentes dosagens. Concentração inicial 20 mg L<sup>-1</sup> e pH natural do AM

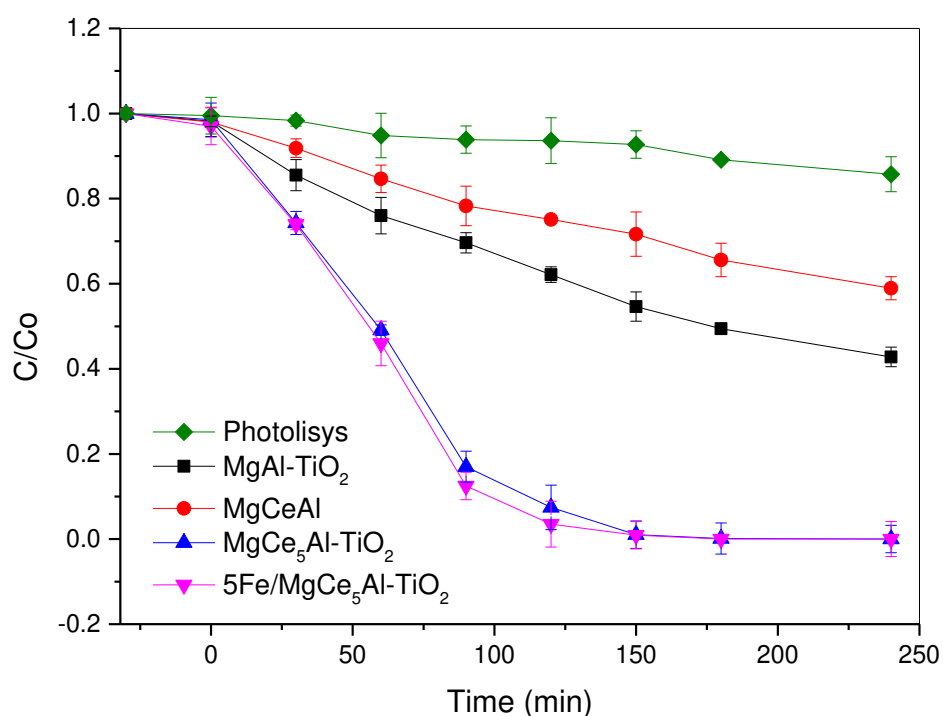
O novo composto magnético (5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>) apresentado neste estudo mostrou desempenho satisfatório na degradação do AM quando comparado a outros catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub> relatados na literatura, como visto na Tabela 5.

Tabela 5: Degradação do corante AM por diferentes materiais baseados em Ce e TiO<sub>2</sub>

Fotocatalisador	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Condições experimentais	Dose (g L <sup>-1</sup> )	Taxa de degradação (%)	Ref.
MgAlCe-HTlc <sup>a</sup>	10	150 W halogen lamp. Utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	80 min de irradiação: ~ 93	(XU et al., 2019)
NP-Cubic Cerium Oxide	5	8 W UV-B Hg lamp	1	240 min de irradiação: ~ 80	(SHAIK ALI et al., 2021)
Zn (0.01) dopped TiO <sub>2</sub>	10	Descoloração por 500 W visible light MP-460	2	60 min de irradiação: ~ 99	(KARUPPASAMY et al., 2021)
TiO <sub>2</sub> @CoAl-LDH	10	300 W xenon lamp UV-vis	-	135 min de irradiação: ~ 100	(XU et al., 2022)
NP-TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	10	8 W UV lamp (Osram)	1	120 min de irradiação: ~ 90	(MAHANTA; KHANDELWAL; DESHPANDE, 2022)
Ce/ZnO/CNFs <sup>b</sup>	10	350 W xenon lamp vis	1.2	420 min de irradiação: ~ 100	(JIAN et al., 2021)
Ce-Ti/Cf <sup>c</sup>	100	Luz solar. Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	120 min de irradiação: ~ 80	(KOTP, 2022)
5Fe/MgCeAl-TiO <sub>2</sub> LDH	20	125W Hg vapor lamp. $\lambda > 300$ nm	1	90 min de irradiação: ~ 100	This work

### 3.7.3. Carbono orgânico total (COT)

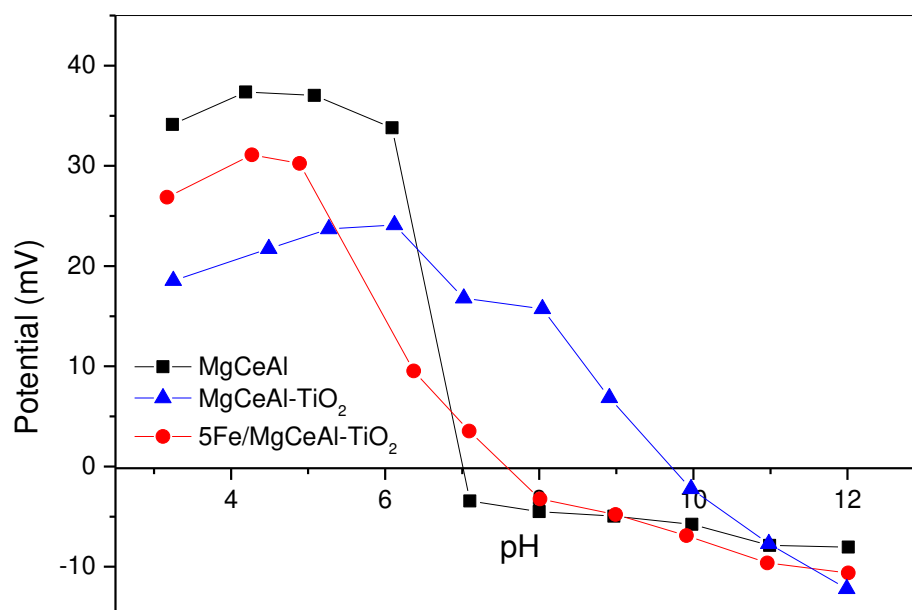
O grau de mineralização do AM foi determinado por medidas de COT (**Figura 16**). Observa-se que os compósitos  $\text{MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$  e  $5\text{Fe/MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$  apresentaram remoção de ~100% em 90 min. Os compósitos precursores  $\text{MgCeAl}$  e  $\text{MgAl-TiO}_2$  apresentaram remoção de 42% e 58% respectivamente. O catalisador  $\text{MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$  produziu a maior remoção de AM (**Figura 12**) também apresentou a maior redução de TOC, e o mesmo resultado foi obtido para  $5\text{Fe/MgCe}_5\text{Al-TiO}_2$ . Portanto, o aumento na eficiência fotocatalítica pode ser atribuído aos efeitos sinérgicos entre os hidróxidos de cério que compõem o HDL e o  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 16:** Degradação fotocatalítica do AM expressa em função remoção de COT. Concentração inicial  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , dose  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  e pH natural do AM.

#### 3.7.4. Efeito do pH

Para estudar o efeito do pH inicial na remoção do corante AM (Fig. S4), o compósito magnético 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> foi utilizado em sua dose ideal (1 g L<sup>-1</sup>) e o pH de cada suspensão foi ajustado para valores entre 3 e 9 com soluções de HCl e/ou NaOH. O AM é um corante com pK<sub>a</sub> = 5,6, e em meio mais ácido (pH < pK<sub>a</sub>) há predomínio das espécies catiônicas do corante (AM<sup>+</sup>). Em meios mais básicos (pH > pK<sub>a</sub>), predomina a forma não iônica (AM) (SCOTTI et al., 2006). Pode-se observar na Figura S4 que a remoção de MB permaneceu praticamente constante com a variação do pH da solução. Isto pode ser explicado porque o pHz<sub>cp</sub> dos compósitos MgCeAl, MgCeAl-TiO<sub>2</sub> e 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> são 6,9, 9,7 e 7,5, respectivamente (**Figura 17**). Assim, todos os compósitos são carregados positivamente em pH < pHz<sub>cp</sub> e o AM é carregado positivamente em pH < 5,6 e neutro em pH < pHz<sub>cp</sub> = 9,7. Portanto, devido ao efeito das cargas superficiais, não ocorrem interações de natureza eletrostática, não influenciando no processo de fotodegradação do AM.

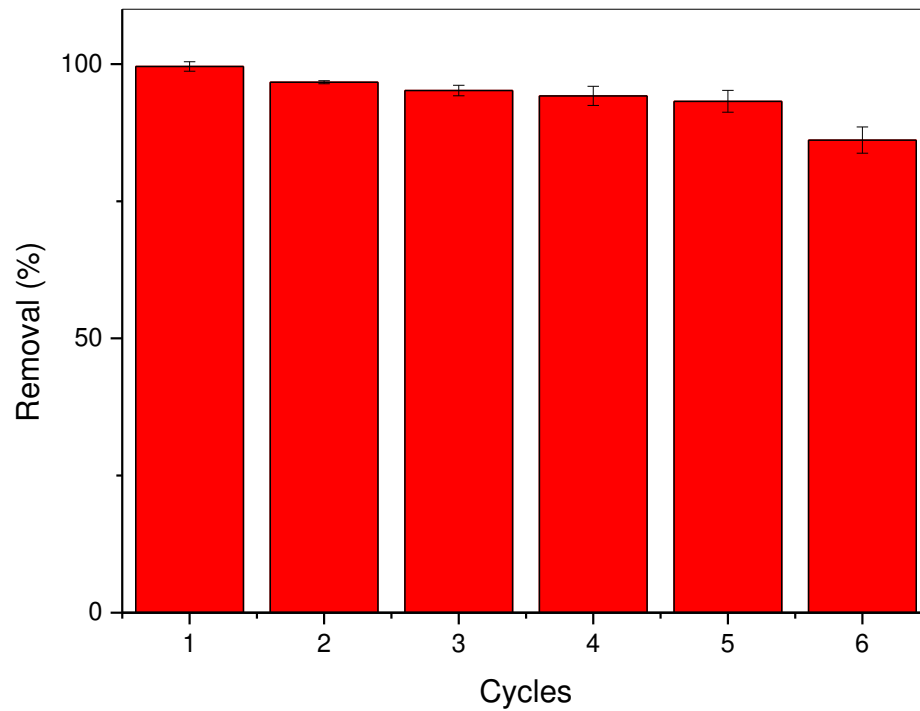


**Figura 17:** Valores do potencial Zeta em pHs de 3 a 12 para diferentes fotocatalisadores

### 3.7.5. Reuso

Experimentos de fotodegradação do AM foram realizados durante seis ciclos consecutivos para avaliar a reutilização do 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub>. Na Figura 18, pode-se observar uma pequena redução no percentual de fotodegradação do AM do primeiro para o sexto ciclo de reaproveitamento, sendo 99,57% no primeiro e 86,15% no sexto ciclo. A integridade do material recuperado após o sexto ciclo de reaproveitamento foi verificada por espectroscopia de infravermelho e difração de raios X e não houve alteração, mantendo as mesmas características mostradas na Figura 7(a) e Figura 9(a). Portanto,

sugere-se a partir dos estudos que a fotocatalise 5Fe/MgCeAl-TiO<sub>2</sub> pode ser efetivamente utilizada para tratamento de águas residuais.



**Figura 18:** Remoção percentual de AM para seis ciclos consecutivos. Concentração inicial 20 mg L<sup>-1</sup>, dose 1,0 g L<sup>-1</sup> em pH natural do AM

#### 4. Conclusões

Novos hidróxidos duplos lamelares ternários (Mg, Ce e Al) impregnados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e adição de óxido de ferro magnético foram preparados com sucesso. O compósito fotocatalisador que obteve os melhores resultados foi o sintetizado na razão molar Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup>+Al<sup>3+</sup>) igual a 5%, sendo que a incorporação de 5% (m/m) de ferro magnético foi denominada 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> obteve remoção de aproximadamente 100% de Azul de Metileno de uma solução inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> (300 mL) após 90 min. A remoção do corante com o novo fotocatalisador, até então não citado na literatura, obteve resultados melhores que os obtidos pelo TiO<sub>2</sub>. Uma explicação para este fato foi o menor valor de band-gap (1,81 eV vs 3,17 eV) e a diminuição nas taxas de recombinação elétron-buraco devido à presença de Ce<sup>3+</sup> que proporciona uma interação entre os elétrons no VB do TiO<sub>2</sub> com sua banda 4f vazia. Desta forma, o fotocatalisador 5Fe/MgCe<sub>5</sub>Al-TiO<sub>2</sub> deslocou a absorção de luz para um comprimento de onda maior, necessitando de menos energia para a atividade fotocatalítica, o que ocasionou um aumento na eficiência para remoção de AM. Os compósitos recém-sintetizados possuem metodologia de produção simples, não calcinados, e apresentam o efeito sinérgico causado pelo Ce<sup>3+</sup> na estrutura do HDL, interagindo efetivamente com o TiO<sub>2</sub> e resultando em um compósito com alto efeito fotocatalítico.

## 5. Bibliografia

ATKINSON, I. et al. Cerium-containing mesoporous bioactive glasses: Material characterization, in vitro bioactivity, biocompatibility and cytotoxicity evaluation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 76–88, 1 mar. 2019.

BALBINO, T. A. C. et al. Preparation and evaluation of iron oxide/hydrotalcite intercalated with dodecylsulfate/ $\beta$ -cyclodextrin magnetic organocomposite for phenolic compounds removal. **Applied Clay Science**, v. 193, 1 ago. 2020.

BELESSI, V. et al. Structure and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3, p. 292–299, 11 maio 2007.

BOCLAIR, J. W. et al. Layer-anion interactions in magnesium aluminum layered double hydroxides intercalated with cobalticyanide and nitroprusside. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 8, p. 2199–2204, 1999.

BORGES, G. A. et al. Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 575, p. 194–205, 1 set. 2020.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494–506, 1 jan. 2019.

CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. BIN. Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33–38, 14 jan. 2005.

CHOUDHURY, B.; BORAH, B.; CHOUDHURY, A. Extending photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to visible region of illumination by doping of cerium. **Photochemistry and Photobiology**, v. 88, n. 2, p. 257–264, mar. 2012.

CHOUDHURY, B.; CHETRI, P.; CHOUDHURY, A. Oxygen defects and formation of Ce<sup>3+</sup> affecting the photocatalytic performance of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, n. 9, p. 4663–4671, 2014.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 1112–1118, 15 fev. 2012.

DANG, T. T. T. et al. Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 6, p. 5961–5974, 1 jun. 2016.

DE ALMEIDA, M. F. et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> - impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1765–1775, 2015.

DE ALMEIDA, M. F. et al. Preparation of calcined hydrotalcite/TiO<sub>2</sub>-Ag composite and enhanced photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1843–1852, 1 fev. 2017.

DEL ARCO, M. et al. Synthesis and characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 624–633, 1999.

GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 2, p. 473–480, 15 abr. 2011.

GUI, M. M. et al. One-pot synthesis of Ag-MWCNT@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with water under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 272–278, 28 jul. 2015.

HOU, L. et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 458–467, 25 jan. 2016.

ILIE, A. G. et al. Principal component analysis of Raman spectra for TiO<sub>2</sub> nanoparticle characterization. **Applied Surface Science**, v. 417, p. 93–103, 30 set. 2017.

IQBAL, K. et al. A new Ce-doped MgAl-LDH@Au nanocatalyst for highly efficient reductive degradation of organic contaminants. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 14, p. 6716–6724, 2017.

IQBAL, M. A.; FEDEL, M. Protective Cerium-Based Layered Double Hydroxides Thin Films Developed on Anodized AA6082. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, 2020.

JIAN, S. et al. Hydrothermal Synthesis of Ce-doped ZnO Heterojunction Supported on Carbon Nanofibers with High Visible Light Photocatalytic Activity. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 37, n. 3, p. 565–570, 1 jun. 2021.

KARUPPASAMY, P. et al. An investigation of transition metal doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the enhanced photocatalytic decoloration of methylene blue dye under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.

KOTP, Y. H. Fabrication of cerium titanate cellulose fiber nanocomposite materials for the removal of methyl orange and methylene blue from polluted water by photocatalytic degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 54, p. 81583–81608, 1 nov. 2022.

LEBEDEVA, O. E. et al. Stabilization of Cerium(III) in the Structure of Hydrotalcite-Like Layered Double Hydroxides. **Petroleum Chemistry**, v. 59, n. 7, p. 751–755, 1 jul. 2019.

LI, Z. et al. Role of CeO<sub>2</sub> as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 313–319, 1 maio 2015.

LIN, S. H. et al. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous suspensions under UV irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 12, p. 3098–3104, dez. 2011.

LOURES, C. C. A. et al. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering (IRECHE)**, v. 5, n. 2, 31 mar. 2013.

MA, X. et al. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 763–772, 1 jan. 2018.

MAENG, J. H.; CHOI, S. C. The effect of cerium reduction on light emission in cerium-containing 20Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-55SiO<sub>2</sub> glass. **Journal of the Optical Society of Korea**, v. 16, n. 4, p. 414–417, 2012.

MAHANTA, U.; KHANDELWAL, M.; DESHPANDE, A. S. TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light. **Applied Surface Science**, v. 576, 1 fev. 2022.

MALLAKPOUR, S.; NAGHDI, M. Alginate/TiO<sub>2</sub>@LDH microspheres: A promising bioactive scaffold with cytocompatibility and antibacterial activity. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2045–2057, 15 jan. 2022.

MENEZES, B. A. T. et al. Solvothermal synthesis of cerium-doped titania nanostructured materials modified with acetylacetone for solar-driven photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 1, p. 153–161, 2020.

MERMANA, J. et al. Photocatalysis of S-metolachlor in aqueous suspension of magnetic cerium-doped mTiO<sub>2</sub> core-shell under simulated solar light. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 4, p. 4077–4092, 1 fev. 2017.

MILAGRES, J. L. et al. Preparation and evaluation of hydrocalumite-iron oxide magnetic intercalated with dodecyl sulfate for removal of agrichemicals. **Journal of Environmental Management**, v. 255, 1 fev. 2020.

MINISCALCO, W. J.; PELLEGRINO, J. M.; YEN, W. M. Measurements of excited-state absorption in Ce<sup>3+</sup>: YAG. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 12, p. 6109–6111, 1978.

MIRANDA, L. D. L. et al. Hydrotalcite-TiO<sub>2</sub> magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225–235, 1 jun. 2015.

NIEN, Y.-H. et al. Preparation of ZrO<sub>2</sub>/Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub> Composite Photocatalyst and Its Studies on Decomposition of Organic Matter. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 1, p. 9, 29 dez. 2021.

NIEN, Y.-H.; LIAO, J. L.; SYU, Z.-J. Preparation of Nanofibrous Membrane with rGO/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and Its Application in Organic Degradation. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, p. 1–1, 2022.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 821–830, 2001.

RAUF, H. TU et al. New insight in photocatalytic degradation of textile dyes over CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite. **Physica B: Condensed Matter**, v. 632, 1 maio 2022.

ROZOV, K. et al. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1248–1254, ago. 2010.

RUDIC, O. et al. Investigation of the durability of porous mineral substrates with newly designed TiO<sub>2</sub>-LDH coating. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9779–9792, 1 set. 2015.

SCOTTI, R. et al. **Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> : Propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial** *Quim. Nova*. [s.l: s.n.].

SHAIK ALI, F. et al. Novel synthesis of cerium oxide nano photocatalyst by a hydrothermal method. **J. Semicond**, v. 42, n. 12, 2021.

THEISS, F. et al. Spectroscopic characterisation of the LDH mineral quintinite Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 758–764, 22 jun. 2015.

TOLEDO V T et al. Adsorção de Arsênio(V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita-Óxido de Ferro. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

TONG, T. et al. Preparation of Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, n. 1, p. 382–388, 1 nov. 2007.

VAN DEN EECKHOUT, K.; SMET, P. F.; POELMAN, D. Persistent luminescence in Eu<sup>2+</sup>-doped compounds: A review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2536–2566, 2010.

VERMA, A. et al. Sol-gel derived nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings for electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, n. 1, p. 85–103, 15 fev. 2005.

XIE, R.-J. et al. Photoluminescence of Cerium-Doped  $\alpha$ -SiAlON Materials. **Communications of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 7, 2004.

XU, J. et al. The effect of TiO<sub>2</sub>@CoAl-LDH nanosphere on early hydration of cement and its photocatalytic depollution performance under UV-visible light. **Construction and Building Materials**, v. 319, 2022.

XU, M. et al. Effect of Ce<sup>3+</sup> on the photocatalytic activity of MAI-Ce ternary hydrotalcites-like compounds in methylene blue photodegradation. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 46–56, 15 mar. 2019.

XU, Y. HUA et al. Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8565–8570, 15 out. 2006.

YANG, L. et al. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6804–6815, 17 ago. 2005.

ZAHEDI ASL, V. et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 821, 25 abr. 2020.

ZHONG, Y. et al. Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 345–353, 5 abr. 2013.

## CAPÍTULO 2

### ÓXIDO DE FERRO/LDH TERNÁRIO (MgCeAl) INTERCALADO COM ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE DODECILSULFATO PARA REMOÇÃO DE AGROQUÍMICOS

#### Resumo

Um HDL ternário magnético formado por Mg, Ce e Al, intercalado com o surfactante dodecil sulfato (DS) e impregnado com óxido de ferro (Fe/DS-MgCeAl) foi sintetizado, e sua eficiência foi avaliada na remoção por adsorção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) em sistemas aquosos. O adsorvente Fe/DS-MgCeAl foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia Raman, difração de raios X (XRD), potencial Zeta e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O efeito da quantidade de ferro magnético incorporado, a proporção de DS, a dosagem do adsorvente, o tempo de contato, pH inicial da solução e concentrações de CPF e ATZ foram analisados. As propriedades magnéticas do compósito permitem a remoção imediata, através da aplicação de um campo magnético ao sistema de reação. O Fe/DS-MgCeAl apresentou capacidade máxima de adsorção de 65,30 mg g<sup>-1</sup> para CPF (30 min) e 1,00 mg g<sup>-1</sup> para ATZ (90 min) na temperatura de 25°C. A variação de energia livre do material 10Fe/1,0DS-MgCeAl foi de -13,19 a -14,92 kJ mol<sup>-1</sup> para CPF e -11,10 a -19,01 kJ mol<sup>-1</sup> para ATZ, sugerindo que o processo de adsorção é espontâneo. O processo mostrou-se endotérmico, devido ao valor positivo de  $\Delta H^\circ$  de 20,98 kJ mol<sup>-1</sup> para CPF e 145,97 kJ mol<sup>-1</sup> para ATZ. Este adsorvente mostrou

resultados satisfatórios quando aplicado no tratamento de uma amostra de água de rio, fortificada com os agroquímicos clorpirifós, atrazina, tiametoxan e acetamiprido.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar; surfactante intercalado no HDL; separação magnética; cério; adsorção; remoção de agroquímicos

## 1. Introdução

A crescente procura global por recursos alimentares de qualidade pressiona a necessidade de desenvolver estratégias para a sustentabilidade do solo, a segurança alimentar e a qualidade das culturas (MEENA et al., 2020; SINGH et al., 2021). A agricultura moderna depende em grande parte do uso de vários agroquímicos para melhorar a qualidade dos produtos (MANDAL et al., 2020). A Organização Mundial da Saúde (OMS) realizou um estudo que determinou que existem cerca de três milhões de casos de intoxicação por agrotóxicos nos países em desenvolvimento (MEENA et al., 2020). O uso prolongado e indiscriminado de agroquímicos afeta a biodiversidade do solo, a sustentabilidade das culturas e a segurança alimentar, trazendo efeitos nocivos a longo prazo sobre a segurança nutricional de animais e humanos, devido às grandes quantidades de efluentes tóxicos emitidos direta ou indiretamente no ar, no solo e água (MEENA et al., 2020). Qualquer substância utilizada para controlar, repelir ou matar plantas e animais é considerada pesticida, e este grupo inclui herbicidas, inseticidas e fungicidas. (MEENA et al., 2020).

Os processos de adsorção têm se mostrado uma metodologia eficiente e com potencial crescente para remoção de agroquímicos em sistemas aquosos (BALBINO et al., 2020). Alguns dos vários benefícios que esta técnica apresenta são baixo custo de produção, fácil operação e alta eficiência (JAIN et al., 2020; MAROCCO et al., 2020). Dentre os materiais utilizados como adsorventes podemos citar as zeólitas (ROSHANFEKR RAD; ANBIA, 2021), carbono ativo (ZIELIŃSKI; MIĄDLICKI; PRZEPIÓRSKI, 2022), microplásticos (FU et al., 2021), argilas naturais e modificadas (AWAD et al., 2019), e HDLs (MILAGRES et al., 2020). Existe uma grande diversidade de possibilidades na fabricação de HDLs, resultando em materiais com diferentes propriedades. Para aumentar a capacidade de adsorção de compostos orgânicos, é

possível utilizar biomoléculas na estrutura do material (SUN; CHEN, 2020). Uma grande variedade de grupos orgânicos pode ser adicionada ao espaço interlamelar, tais como carboxilatos aromáticos e alifáticos, sulfonatos e alquil sulfonatos (LIN et al., 2021; MANDAL et al., 2009). Esta modificação altera a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade do material, e conseqüentemente sua interação com materiais orgânicos (TAVIOT-GUÉHO et al., 2018). A incorporação de doceilsulfato (DS) promove a formação de maior espaçamento entre camadas no HDL e também aumenta a hidrofobicidade do composto. Esses dois fatores permitem maior permeabilidade e interação dos compostos orgânicos, favorecendo a adsorção orgânica (BALBINO et al., 2020; BRUNA et al., 2012).

Neste trabalho foi avaliada a propriedade de aumento da distância na estrutura lamelar, promovida pelo cério, em um HDL ternário (MgCeAl), atuando em conjunto com o surfactante dodecilsulfato (DS) para a adsorção dos agrotóxicos clorpirifós e atrazina. A magnetização do material também foi realizada, sendo o óxido de ferro magnético fixado nas lamelas durante o processo de síntese. Foram avaliados os parâmetros de variação da quantidade do ânion DS no espaço interlamelar, a porcentagem de incorporação de óxido de ferro magnético ao compósito, a dose de adsorvente empregada, a influência do pH no processo de adsorção. Foram determinados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo, utilizando isotermas nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materials

Os sais nitratos  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , hidróxido de sódio, dodecilsulfato (DS),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  foram utilizados e obtidos da Sigma Aldrich.  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  obtido da Neon (São Paulo, Brasil). Os agroquímicos utilizados neste trabalho foram o clorpirifós ( $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ ) e a atrazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ), ambos da Sigma Aldrich. Soluções estoque desses agrotóxicos, na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , foram preparadas com acetona e posteriormente mantidas sob refrigeração a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  no escuro para evitar degradação. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza produzida com sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Síntese do HDL DS-MgCeAl

O compósito desta etapa foi sintetizado pelo método de co-precipitação, sob atmosfera de gás nitrogênio inerte, utilizando a razão molar de 3:1 respectivamente para  $Mg^{2+}:(Ce^{3+}+Al^{3+})$ , com  $Ce = 0,05$  e  $Al = 0,95$ , devido a a maior organização estrutural obtida nesta composição (XU et al., 2019). Neste processo de síntese, uma solução A (100 mL) contendo  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$  e  $Al(NO_3)_3$  é lentamente adicionada em uma solução alcalina B (150mL), contendo o ânion surfactante DS. A solução A contém uma quantidade fixa de Mg, Ce e Al, e a solução B contém uma quantidade variada de DS,

conforme a relação XDS-MgCeAl onde  $X = DS/(Ce^{3+}+Al^{3+})$  ( $X = 0,1, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5$ ). Após esta etapa, o sistema foi agitado por 2 horas e em seguida levado ao tratamento termostático a 70°C por 18 horas. Na etapa seguinte, o material foi lavado diversas vezes, até que a água final estivesse em pH 7. O sólido foi seco em estufa por 12 horas a 50 °C e depois macerado e passado em peneira de malha 200 (0,074 mm), sendo então armazenado em frasco opaco de polietileno.

### 2.2.2. *Fe/DS-MeCeAl*

O óxido de ferro preparado para uso neste trabalho foi sintetizado conforme descrito por(SOUZA et al., 2024). O procedimento utilizado nesta etapa foi muito semelhante ao da síntese anterior, mas a solução B neste caso apresentava uma quantidade variável de óxido de Fe magnético, obtendo então o HDL YFe/XDS-MgCeAl, onde Y é a razão molar  $Fe/(Ce^{3+}+Al^{3+})$  assumindo os valores de  $Y = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ . O material Fe/DS-MgCeAl apresentou resposta quando na presença de um campo magnético de 0,3 T, o que facilita a sua remoção de soluções aquosas. As etapas seguidas para conclusão do material, após gotejamento, ocorreram exatamente como descrito anteriormente.

### 2.2.3. *Caracterização dos materiais*

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas diretamente na amostra em um espectrômetro VARIAN 660-IR (VARIAN, Palo Alto, Califórnia, EUA) na região de 400 a 4000  $cm^{-1}$  usando um acessório de refletância atenuada PIKE GladiATR. A análise de espalhamento Raman foi aplicada utilizando espectrofotômetro MicroRaman System – InVia Renishaw, na região

de 100 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com radiação de 785 nm. As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um sistema de difração de raios X D-8 Discover (Bruker) usando radiação  $\text{Cu } K\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e um espelho Goebel. As medições foram feitas com variações angulares de 3-80° ( $2\theta$ ) em 0,05 graus  $\text{s}^{-1}$ . A quantificação dos elementos presentes no HDL foi feita pela digestão de 50 mg do material em 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de peróxido de hidrogênio. O sistema foi então aquecido a 150°C em uma capela por cerca de 3 horas para dissolução completa. Os extratos digeridos foram medidos em balão volumétrico de 50,00 mL e quantificados por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) modelo Optima 8300 DV da Perkin Elmer. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. Este microscópio eletrônico é equipado com um detector de deriva de silício (SDD) para análise da composição química das amostras por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS). O potencial zeta dos catalisadores foi determinado utilizando um analisador Zetasizer Nano ZS (ZEN 3600, Malvern Instruments), utilizando uma cubeta DTS1070 em valores de pH variando de 3 a 12. As áreas superficiais foram estimadas pelo método Brunauer – Emmett – Teller (BET) e os volumes de poros foram determinados pelo método Horváth-Kawasoie (HK) aplicado ao ramo de dessorção.

Os agroquímicos foram analisados em cromatógrafo líquido AGILENT, modelo 1260 (infinity), equipado com detector linear array (HPLC-DAD) no comprimento de onda de 200 e 222 nm para CPF e ATZ respectivamente. A coluna utilizada foi uma Zorbax Eclipse Plus® C18 (4,6 × 150 mm, 5,0  $\mu\text{m}$ ) de fase reversa. As condições de corrida foram na proporção de solvente água:acetonitrila (40:60) (v/v) para o ATZ, com

tempo de retenção de 5,3 min; e água:acetonitrila (20:80) (v/v) para CPF, com tempo de retenção de 9,9 min. A temperatura da coluna foi de 30 °C, velocidade da fase móvel de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20 µL.

#### 2.2.4. Experimentos de adsorção

Os testes de adsorção para o CPF e a ATZ foram realizados em batelada, com temperatura controlada, todos repetidos em triplicata. As soluções de trabalho de CPF possuíam concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> e as de ATZ 10 mg L<sup>-1</sup>, ambas em pH natural. A influência da proporção de DS no material e o efeito da quantidade de óxido de ferro magnético foram avaliados utilizando-se a dose de 1,0 g L<sup>-1</sup> do adsorvente em solução para o CPF e 4,0 g L<sup>-1</sup> para a ATZ. Os testes de variação de pH foram realizados utilizando HCl ou NaOH, dependendo do valor desejado para a solução, na mesma dose anterior para cada agroquímico. Os testes de variação da dose do adsorvente foram realizados variando a quantidade de massa de HDL já no pH ajustado anteriormente, em valores de 0,1 a 2,0 g L<sup>-1</sup> para o CPF e de 1,0 a 8,0 g L<sup>-1</sup> para a ATZ. A cinética de adsorção foi avaliada utilizando a dosagem otimizada, e as amostras de CPF e ATZ foram coletadas em um intervalo de tempo variando entre 5 e 240 min. A termodinâmica do processo foi estudada através da realização de isotermas nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C com concentrações de CPF de 0,3 a 100,0 mg L<sup>-1</sup> e para ATZ de 0,3 a 40,0 mg L<sup>-1</sup>. O reaproveitamento dos materiais foi realizado aplicando-se um campo magnético externo para separar o adsorvente da solução de trabalho, que em seguida foi seco em estufa a 40 °C por 2 horas, sendo então aplicado o extrator etanol, na mesma dosagem definida na adsorção. Após a extração, o material foi seco em estufa por 5 horas à temperatura de 70°C e o sobrenadante foi enviado para quantificação do agroquímico adsorvido por

HPLC/DAD, sendo este processo repetido por quatro vezes. Após a determinação das condições ótimas, foram realizados estudos aplicando o adsorvente 10Fe/DS-MgCeAl em amostras de água de rio, fortificadas ou individualmente ou por uma mistura dos agroquímicos CPF, ATZ, TMT e ACM em concentrações variando de 0,1 mg L<sup>-1</sup> a 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Quantificação por elementar por ICP-OES

A quantificação dos metais presentes na composição do HDL foi realizada pela técnica de ICP-OES e a análise elementar, para verificar a incorporação do DS, foram executadas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Quantificação dos metais constituintes do HDL por ICP-OES e análise elementar CHNS

Material	Mg μmol	Ce μmol	Al μmol	Fe μmol	Composição química (mol)		Elemento (%)			
					Inicial <sup>a</sup>	Final <sup>b</sup>	C	H	N	S
10Fe/DS-MgCeAl	14,347	0,2077	4,764	0,3115	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.05</sub> Al <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.5</sub>	Mg <sub>2.87</sub> Ce <sub>0.043</sub> Al <sub>0.92</sub> Fe <sub>0.43</sub>	10,076	4,834	-	2,194
DS-MgCeAl	12,689	0,0651	4,112	-	Mg <sub>3</sub> Ce <sub>0.05</sub> Al <sub>0.95</sub>	Mg <sub>2.74</sub> Ce <sub>0.04</sub> Al <sub>0.94</sub>	9,957	4,875	-	2,378
DS-MgAl	15,371	-	5,249	-	Mg <sub>3</sub> Al <sub>1</sub>	Mg <sub>3.08</sub> Al <sub>1.02</sub>	12,679	4,971	-	2,418

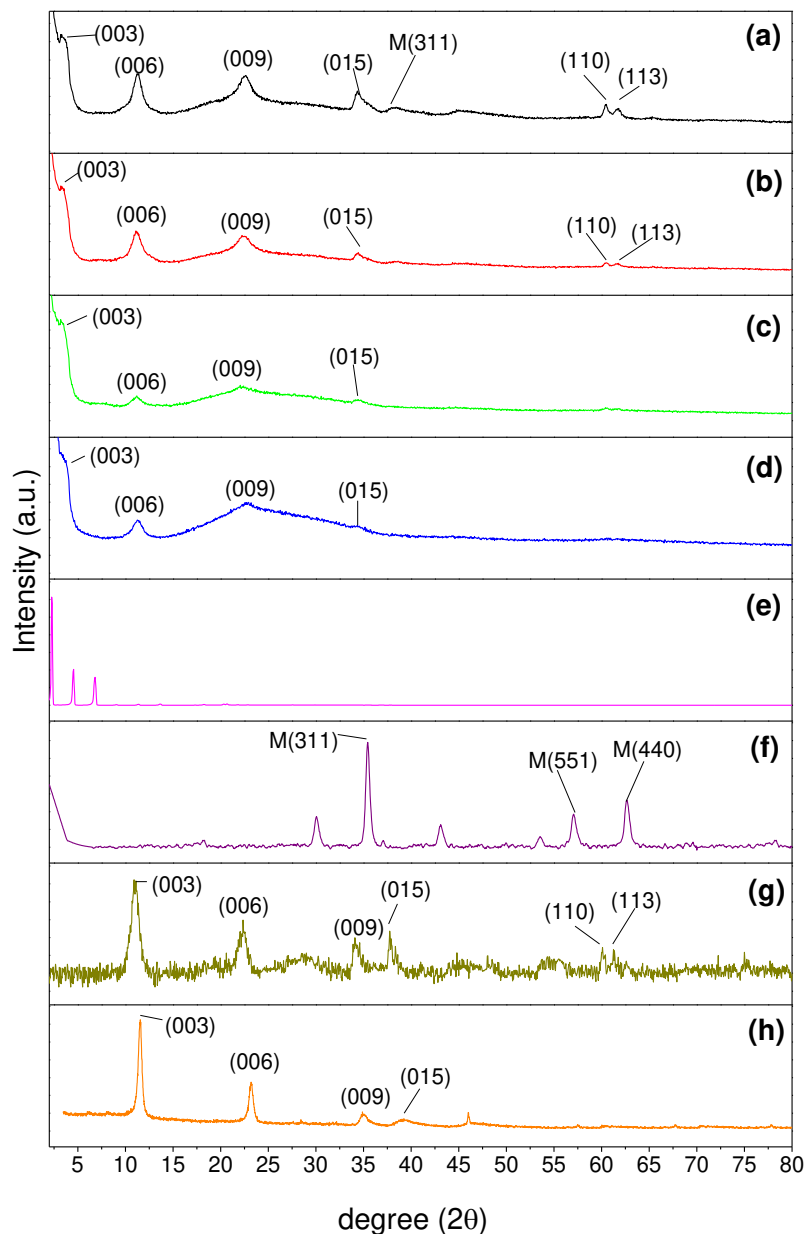
<sup>a</sup> Inicial: idealizada

<sup>b</sup> Final: obtida

Como pode ser observado, as quantidades idealizadas para a constituição dos HDLs obtiveram um valor muito próximo aos obtidos experimentalmente, indicando que a metodologia de síntese aplicada é eficiente. Os valores de porcentagem obtidos para os átomos não metálicos, utilizando a análise elementar de CHNS, estão em concordância com as proporções metálicas.

### 3.2. Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas XRD foram realizados para os diferentes materiais sintetizados (Figura 19), e os valores calculados referentes ao espaçamento basal  $d(003)$  das estruturas são mostrados na Tabela 7.



**Figura 19:** Padrões de XRD obtidos para Fe/DS-MgCeAl (reuso) (a), Fe/DS-MgCeAl (b), DS-MgCeAl (c), DS-MgAl (d), DS (e), óxido de ferro (f),  $\text{CO}_3$ -MgCeAl (g) e  $\text{CO}_3$ -MgAl (h)

Tabela 7: Valores de distância basal obtidos para os adsorventes

Adsorvente	Graus ( $2\theta$ )	d(003) (Å)
CO <sub>3</sub> -MgAl	11.61	3.83
CO <sub>3</sub> -MgCeAl	10.90	4.07
DS-MgAl	3.65	12.10
DS-MgCeAl	3.30	13.38
Fe/DS-MgCeAl	3.30	13.38

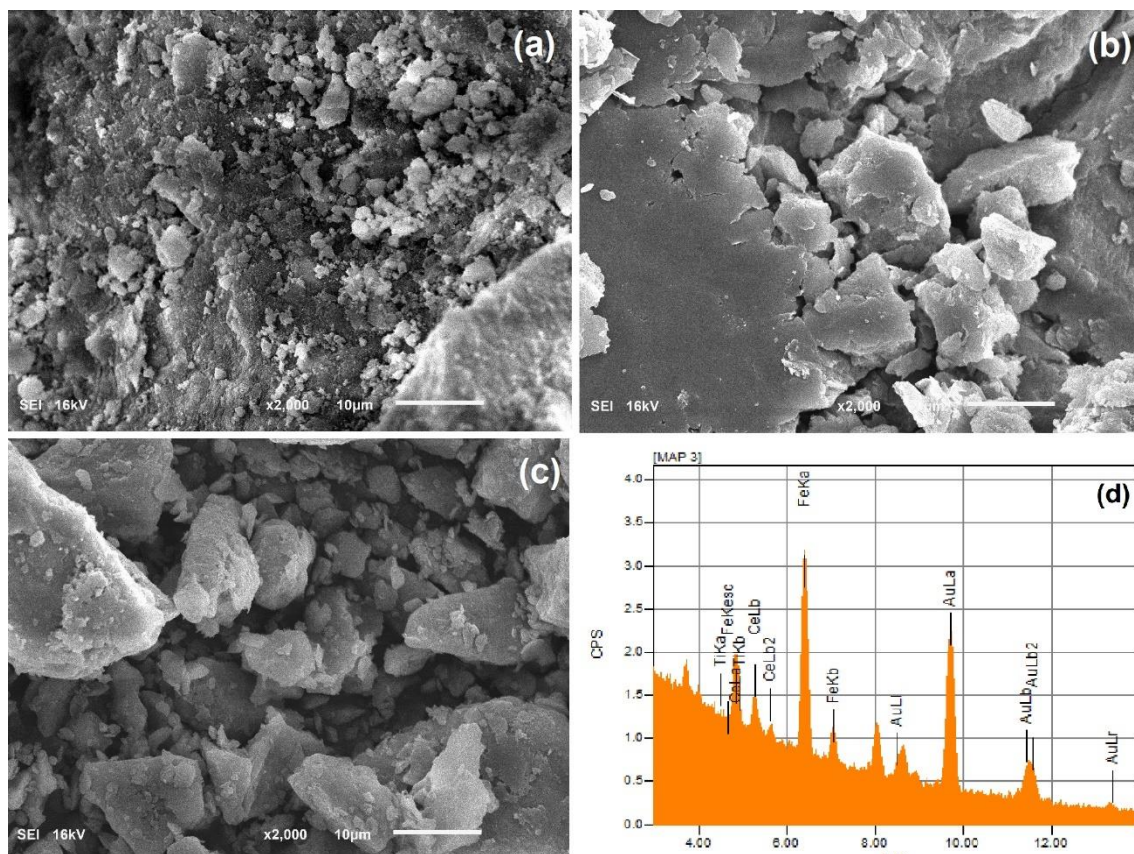
Os picos relativos às reflexões (003), (006), (009), (015) e (113) indicam a presença de uma estrutura semelhante à hidrotalcita multicamadas. Na Figura 19(h) é mostrado o difratograma de um HDL utilizando carbonato como ânion interlamelar (CO<sub>3</sub>-MgAl), apresentando o pico (003) em 11,61° 2θ e sua distância basal foi calculada como sendo 3,83 Å, que está em concordância com a literatura para esta classe de material (BOCLAIR et al., 1999; BORGES et al., 2020). Como vemos na Figura 19(g), com a adição de Ce, e com carbonato na região interlamelar (CO<sub>3</sub>-MgCeAl), ocorre um deslocamento para um valor menor de 2θ para a reflexão (003), sendo então encontrado em 10,90° 2θ com uma distância basal de 4,07 Å, valor relacionado aos obtidos em HDLs contendo Ce (IQBAL; FEDEL, 2020; ZAHEDI ASL et al., 2020). Isto mostra que com a adição de cério à estrutura da lamela, devido ao seu maior raio iônico, ocorre um aumento na distância basal d(003) do compósito. Quando substituímos o carbonato por DS, a Figura 19(d) (DS-MgAl) mostra que há um aumento significativo na distância basal, agora em 3,65° 2θ com d(003) igual a 12,10 Å. Isso indica que a distância interlamelar da estrutura do HDL aumenta em 8,03 Å com a adição de DS. Além disso, na Figura

19(d) observamos uma menor intensidade dos picos referentes à estrutura do LDH, fato relacionado à presença de DS na estrutura (BALBINO et al., 2020). A Figura 19(c) mostra o difratograma para um compósito contendo Ce na estrutura da lamela e usando DS como ânion interlamelar (DS-MgCeAl). Observa-se que este compósito apresenta o pico (003) em  $3,30^\circ 2\theta$ , caracterizando uma distância  $d(003)$  de 13,38 Å. Isso indica que mesmo com o aumento basal já proporcionado pelo DS, o Ce ainda influencia a distância  $d(003)$ , promovendo um maior aumento. Quando o óxido de ferro magnético é adicionado à estrutura (Figura 19b), observamos que não ocorrem variações estruturais no compósito, mas observamos a persistência do Fe devido à presença do pico M(311) do óxido de ferro magnético, presente no mesmo valor de  $35,5^\circ 2\theta$  na Figura 19(f), e na Figura 19(b) para Fe/DS-MgCeAl. Isto indica que este composto foi inserido no HDL por um processo físico, sem alterar sua estrutura, uma vez que o pico (003) permanece em  $3,30^\circ 2\theta$ . Na Figura 19(a) está o difratograma do Fe/DS-MgCeAl após seu uso por 3 ciclos de reuso. Observa-se que não há alterações na estrutura do material após sua utilização, mantendo sua integridade, havendo apenas alteração na resolução dos picos.

### **3.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise B.E.T**

Na Figura 20 são apresentadas as imagens de microscopia para os três tipos de adsorventes aplicados, e o EDS para Fe/DS-MgCeAl. Com as imagens de MeV é possível verificar que os HDLs apresentam superfície como relatada para estes materiais na literatura, sendo a estrutura formada por placas e camadas (BÜNNING et al., 2023). O DS-MgAl (Figura 20a) exibe uma superfície mais heterogênea do que os materiais contendo Ce na estrutura da lamela. O EDS (Figura 20d) confirma que a composição

metálica esperada para o 10Fe/DS-MgCeAl foi alcançada. Esta análise permitiu a avaliação qualitativa dos componentes do 10Fe/DS-MgCeAl, e suas quantidades foram determinadas por ICP-OES (Tabela 6).



**Figura 20:** Imagens obtidas por SEM para DS-MgAl (a), DS-MgCeAl (b), Fe/DS-MgCeAl (c) e espectro EDS obtido para o Fe/DS-MgCeAl (d)

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  obtidas pelas análises BET são mostradas na Fig S1. Como pode ser observado, todos os três compósitos apresentaram histerese em suas isotermas, indicando a presença de mesoporos nos materiais (THOMMES et al., 2015). O 10Fe/1.0DS-MgCeAl (Fig. S1a) apresenta perfil de isoterma semelhante a definida como II, referindo-se a uma superfície não porosa (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020), mas como a isoterma possui histerese podemos concluir que o material possui microporos mais largos em sua superfície (ROUQUEROL; SING; ROUQUEROL, 1999). Os materiais DS-MgCeAl e DS-MgAl (Fig S1b,c) apresentam o perfil tipo IV, que

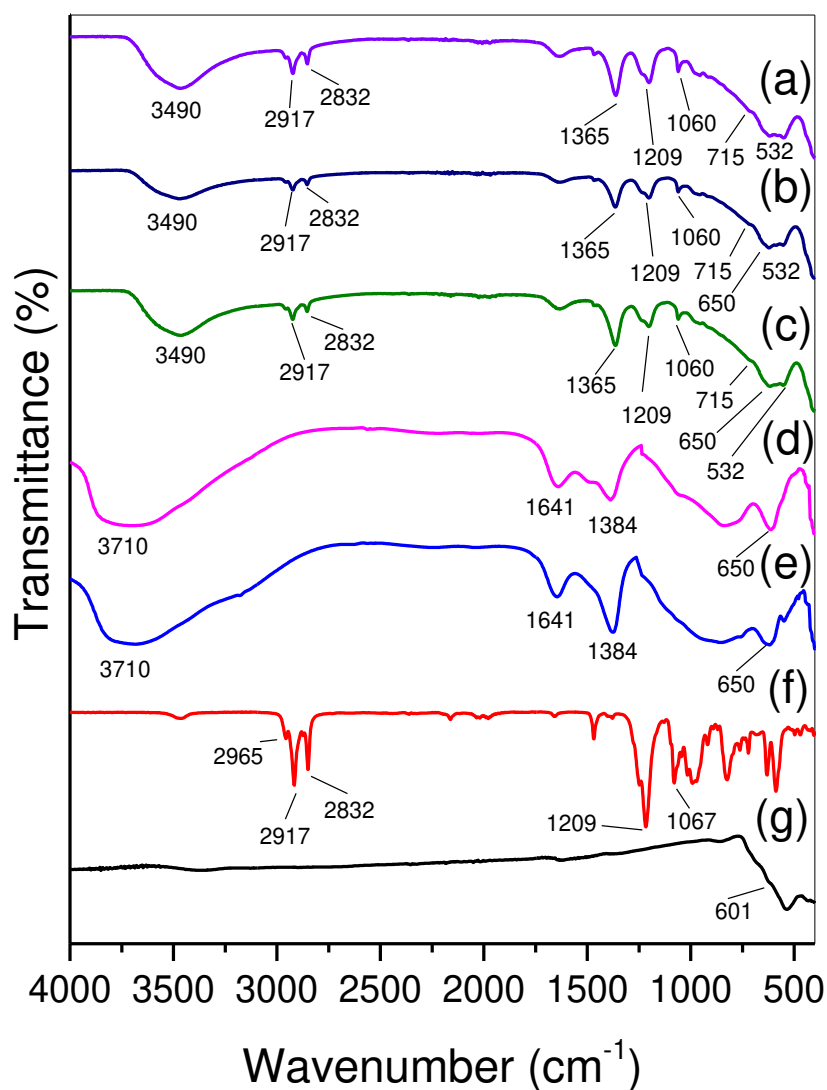
é caracterizado por mesoporos que apresentam condensação de gás no interior dos poros (CYCHOSZ; THOMMES, 2018).

Com a adição de Ce à estrutura do HDL, observamos um aumento de mais de 9 vezes na área superficial ( $8,154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o DS-MgAl e  $76,399 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o DS-MgCeAl), conforme mostra a Tabela 8. Isso indica que esse lantanídeo é capaz de promover alterações na estrutura do material que são vantajosas para a adsorção. O volume de poros também aumenta com a adição de Ce à estrutura, passando de  $0,0382 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para  $0,2017 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  no DS-MgCeAl. O diâmetro dos poros também aumenta, passando de  $2.406$  para  $2.888 \text{ \AA}$ . Com a adição do óxido de ferro magnético na estrutura do HDL, observamos uma queda nas características fornecidas pelo Ce. A área superficial diminui  $38\%$  ( $76,299$  para  $47,245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de DS-MgCeAl para  $10\text{Fe}/1,0\text{DS-MgCeAl}$ ). O volume dos poros também diminui, atingindo agora o valor de  $0,05752 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . O diâmetro dos poros foi aumentado aproximadamente 11 vezes, obtendo um valor de  $31.838,3 \text{ \AA}$ .

Tabela 8: Área superficial, volume e diâmetro de poros obtidos para os materiais  $10\text{Fe}/1,0\text{DS-MgCeAl}$ , DS-MgCeAl e DS-MgAl

Adsorvente	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Poros	
		Volume ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Diâmetro ( $\text{\AA}$ )
$10\text{Fe}/1,0\text{DS-MgCeAl}$	47,245	0,05752	31838,3
DS-MgCeAl	76,399	0,2017	2888,0
DS-MgAl	8,154	0,0382	2406,2

### 3.4. Espectroscopia IFRT



**Figura 21:** Espectros FT-IR para Fe/DS-MgCeAl (a), DS-MgCeAl (b), DS-MgAl (c), CO<sub>3</sub>-MgCeAl (d) CO<sub>3</sub>-MgAl (e), DS (f) óxido de ferro (g)

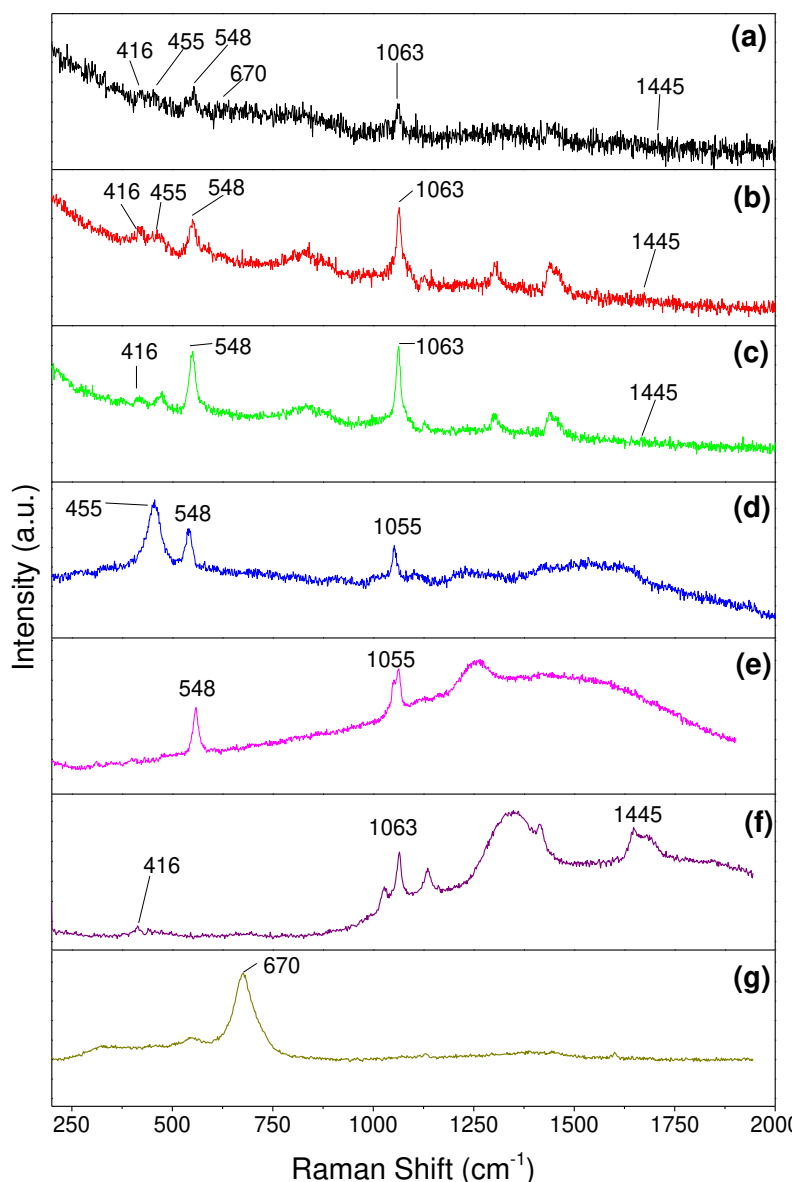
A Figura 21 mostra os espectros infravermelhos obtidos após a síntese dos diferentes materiais. Em todos os materiais analisados, em torno da região de 3710~3490 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda larga referente aos trechos O-H, dos hidróxidos que constituem a estrutura do HDL e de algumas moléculas de água adsorvidas no material (TOLEDO V T et al., 2011; YANG et al., 2005). O pico em 1384 cm<sup>-1</sup> na Figura 21 (d,e) está relacionado ao carbonato usado como ânion interlamelar nos compósitos CO<sub>3</sub>-MgAl

e CO<sub>3</sub>-MgCeAl (MIRANDA et al., 2015) e o pico em 1641 cm<sup>-1</sup> é da sobreposição das dobras da ligação O-H (MALLAKPOUR; NAGHDI, 2022). As bandas presentes na região de 450-780 cm<sup>-1</sup> estão associadas ao estiramento Al-O e Mg-O dos hidróxidos (MIRANDA et al., 2015; ZAHEDI ASL et al., 2020). O alongamento na região de 450 cm<sup>-1</sup>, característico da ligação Ce-O (GOHARSHADI; SAMIEE; NANCARROW, 2011) não pode ser bem distinguido nestes espectros.

A substituição do carbonato por DS é evidente quando se compara a Figura 21 (f) para o surfactante DS e as Figura 21 (a-c) relacionada a Fe/DS-MgCeAl, DS-MgCeAl e DS-MgAl. Aqui, as bandas 2917 e 2832 cm<sup>-1</sup> podem ser bem distinguidas, pois se referem ao estiramento C-H para CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> (BALBINO et al., 2020). As bandas em 2009 cm<sup>-1</sup> e 1060 cm<sup>-1</sup> estão respectivamente relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico de S=O (MIRANDA et al., 2014). Além disso, ao comparar esses espectros com a Figura 21(e,f), observamos que as bandas relacionadas ao CO<sub>3</sub> na região de 1380 cm<sup>-1</sup> ainda estão presentes, mesmo que em menor intensidade, nas Figura 21(a-c). Isso indica que algum carbonato estava presente durante o processo de síntese, apesar da utilização da atmosfera de N<sub>2</sub>, devido à contaminação do ar atmosférico no sistema (BALBINO et al., 2020). A presença de óxido de ferro magnético no composto Fe/DS-MgCeAl é evidenciada pela banda em 601 cm<sup>-1</sup>, relacionada à ligação Fe-O mostrada na Figura 21 (g) (MIRANDA et al., 2014).

### **3.5. Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos para o adsorvente Fe/DS-MgCeAl e seus precursores em valores de 200 a 2.000 cm<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 22.

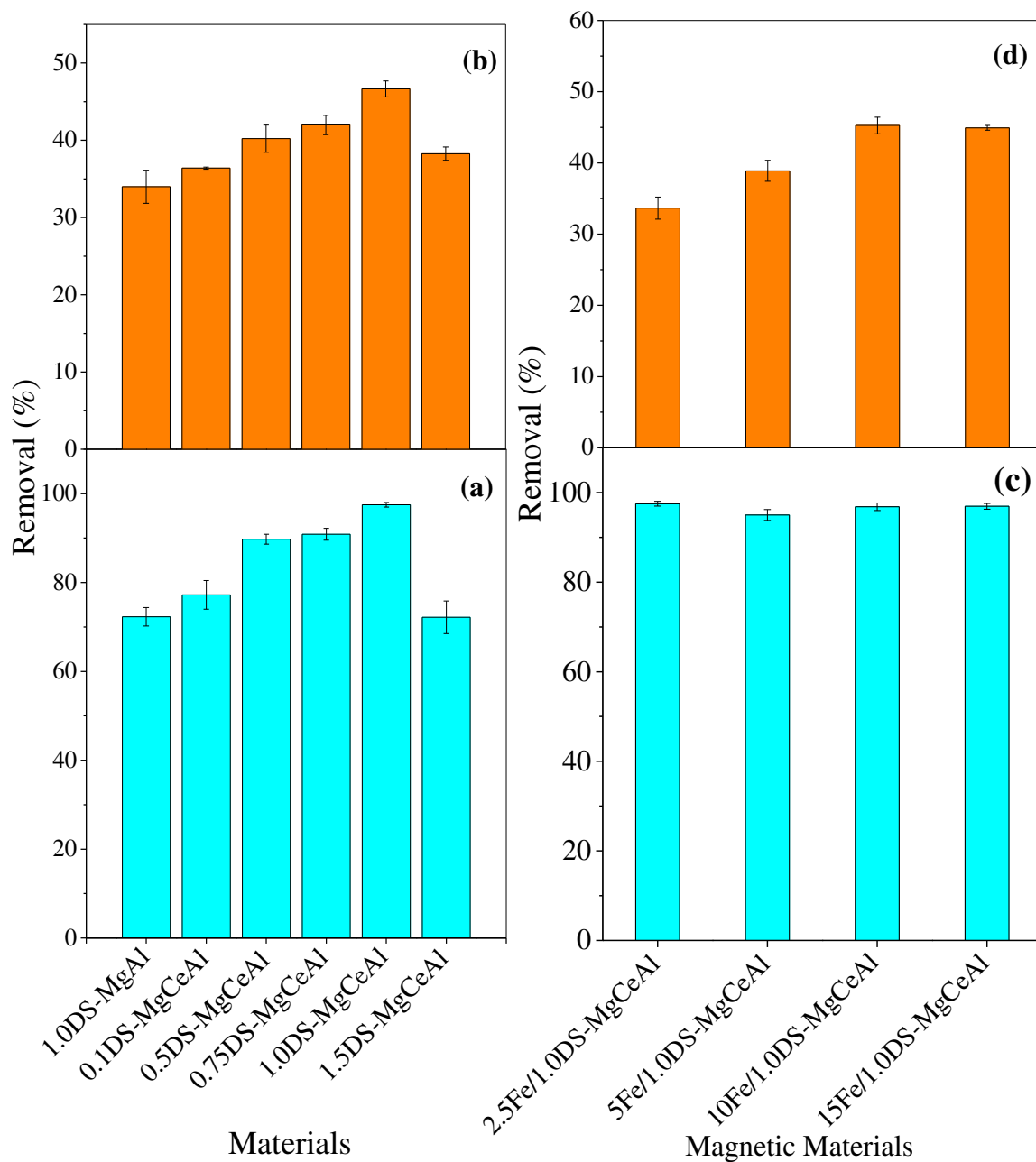


**Figura 22:** Espectros Raman para Fe/DS-MgCeAl (a), DS-MgCeAl (b), DS-MgAl (c), CO<sub>3</sub>-MgCeAl (d), CO<sub>3</sub>-MgAl (e), DS (f) e óxido de ferro (g)

A banda em 548 cm<sup>-1</sup>, presente em todos os HDLs, está relacionada à presença da ligação Mg-O-Al, que forma a estrutura lamelar (ROZOV et al., 2010). A banda em 455 cm<sup>-1</sup> está relacionada à ligação Ce-O (ATKINSON et al., 2019), e pode ser observada tanto no CO<sub>3</sub>-MgCeAl na Figura 22(d), quanto nos adsorventes intercalados com DS, sendo DS-MgAl na Figura 22 (c), DS-MgCeAl Figura 22 (b) e Fe / DS-MgCeAl na Figura

22 (a). Isso indica que todos os elementos idealizados na constituição da estrutura lamelar estão em sua composição. Na Figura 22 (f) para o espectro DS, observamos os picos em 416, 1063 e 1445  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados ao dodecilsulfato (BURRUECO et al., 2013) e essas bandas também podem ser observadas nos compósitos DS-MgAl, DS-MgCeAl e Fe/DS-MgCeAl. Na Figura 22 (d,e) são mostrados os espectros referentes aos materiais  $\text{CO}_3$ -MgCeAl e  $\text{CO}_3$ -MgAl, onde é apresentado um pico na região de 1055  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento do C-O devido à presença de carbonato como o ânion interlamelar (THEISS et al., 2015). Na Figura 22 (g) é mostrado o espectro do óxido de ferro, com banda em 670  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento Fe-O (MARQUES NETO et al., 2017). Esta banda também está presente no Fe/DS-MgCeAl, com menor intensidade devido ao maior ruído de base, mas indicando que a impregnação magnética de Fe foi eficaz no HDL.

### 3.6. Estudo da adsorção de agroquímicos por diferentes materiais



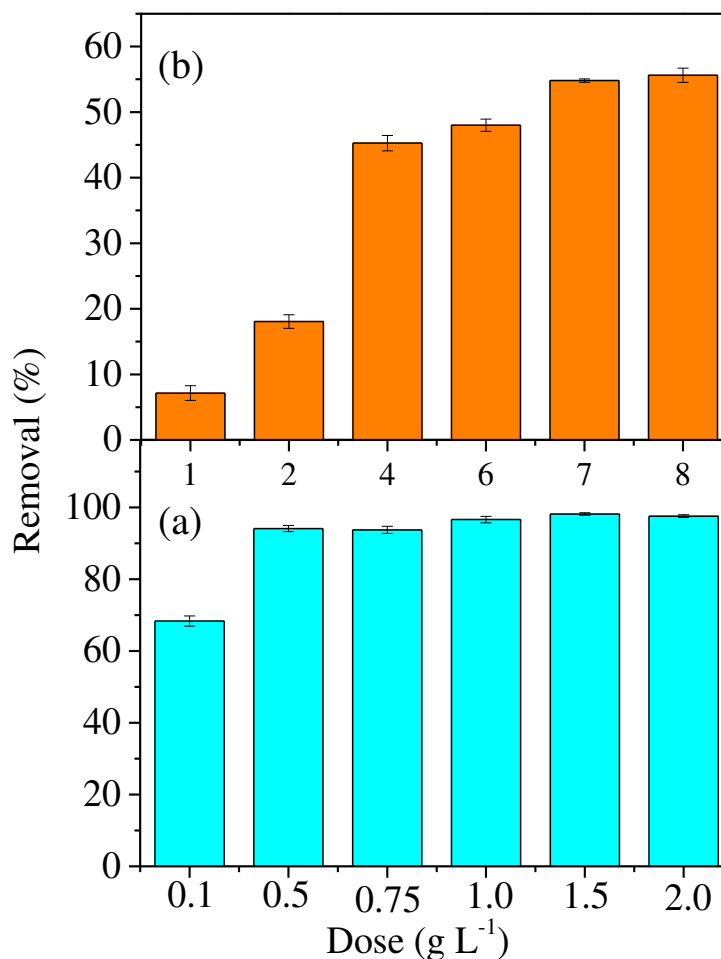
**Figura 23:** Efeito da variação da proporção de DS no DS-MgCeAl (a e b) e de óxido de ferro magnético (c e d) para a adsorção de CPF (a e c) e ATZ (b e d). Tempo de agitação: 180 min. Condições experimentais: concentração inicial de 25,0 mg L<sup>-1</sup> para o CPF e dose 1,0 g L<sup>-1</sup>; e 10,0 mg L<sup>-1</sup> para ATZ com dose de 4,0 g L<sup>-1</sup>.

Na Figura 23(a,b) mostra que a intercalação do DS no HDL (DS-MgAl) proporciona uma remoção de 72% para o CPF e 34% para ATZ. Os HDLs sintetizados com DS e Ce (DS-MgCeAl) foram os que apresentaram as maiores adsorções para os dois agroquímicos. A adição de Ce na estrutura proporcionada aumento da distância interlamelar, conforme mostrado na Tabela 7, o que confere maior capacidade adsortiva. Com a menor inserção de DS no HDL contendo cério (0,1DS-MgCeAl) obtém-se um aumento na adsorção para ambos os agrotóxicos, com 77% de CPF adsorvido e 36% para ATZ. Este aumento continua a crescer até atingir o seu valor máximo com 1,0DS-MgCeAl, adsorvendo 97% do CPF em solução e 46% da ATZ. Para o material 1,5DS-MgCeAl a eficiência de adsorção foi bem menor que a do anterior (72% de CPF e 38% de ATZ), então 1,0DS-MgCeAl foi escolhido como a proporção ideal de DS neste trabalho.

A magnetização do compósito é uma metodologia eficiente para promover maior facilidade na recuperação do adsorvente, possibilitando seu reaproveitamento (BALBINO et al., 2020). Então, quatro quantidades de óxido de ferro magnético foram adicionadas à estrutura do HDL como descrito anteriormente. Para o CPF, a quantidade de Fe não alterou a capacidade de adsorção do compósito, como visto na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(a), obtendo ~96% de adsorção para todos materiais sintetizados. Para os experimentos com ATZ na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(b), a menor quantidade de Fe adicionada proporcionou diminuição na capacidade adsortiva, chegando a 33%. Isto equivale a uma redução de 13%, já que este material não contendo Fe apresentou remoção de 46%. Observa-se que com o aumento da quantidade de óxido de ferro há também um aumento na capacidade adsortiva, obtendo 46% tanto para 10Fe/1,0DS-MgCeAl quanto para 15Fe/1,0DS-MgCeAl. Visando a

economia de reagentes, o 10Fe/1.0DS-MgCeAl foi selecionado como ótimo, pois sua síntese requer menor quantidade de reagentes e sua eficiência é igual à maior obtida..

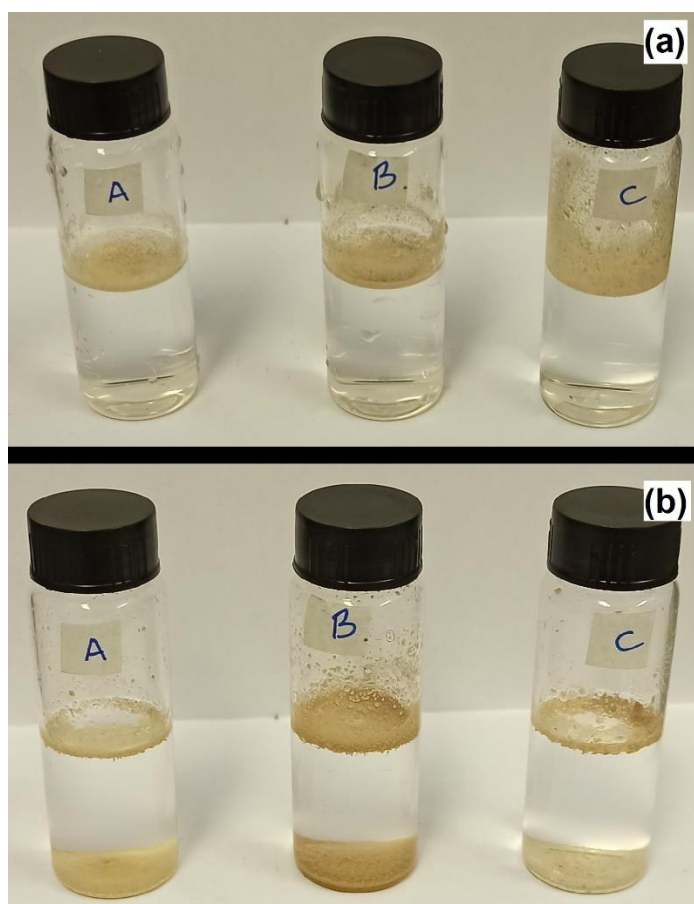
### 3.7. Efeito da dose do adsorvente



**Figura 24:** Efeito da dose do adsorvente na reação com o CPF (a) e ATZ (b). Tempo de agitação 180 min. Concentração inicial 25 mg L<sup>-1</sup> para CPF em pH natural; e 10 mg L<sup>-1</sup> para ATZ.

O efeito da dosagem na remoção de CPF e ATZ por 10Fe/1.0DS-MgCeAl foi avaliado (**Figura 24**). Observa-se que para o CPF (**Figura 24a**), a dose de 0,1 g L<sup>-1</sup> obteve resultado inferior às demais (68%), mas com a dose de 0,5 g L<sup>-1</sup> obteve-se uma remoção de 95%. Dosagens de 1,0; 1,5 e 2,0 g L<sup>-1</sup> apresentaram

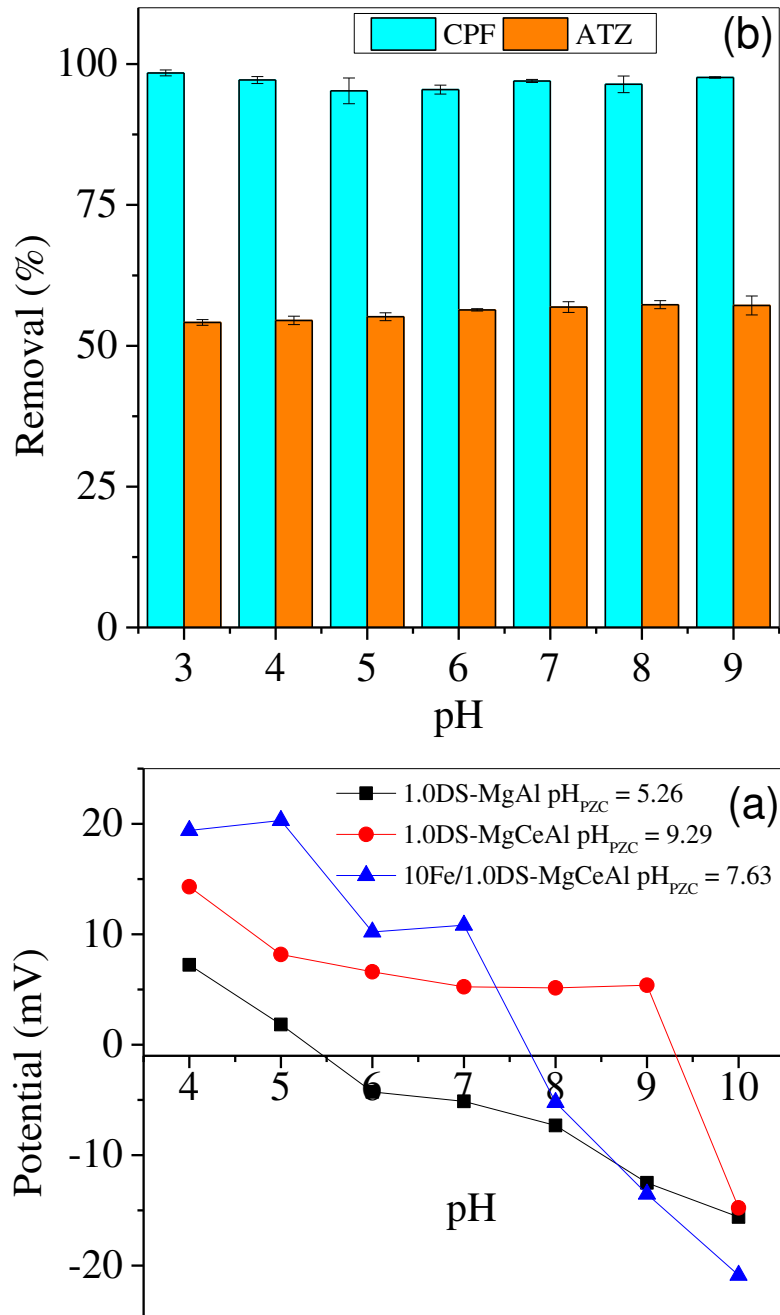
valores de adsorção muito próximos (98%), portanto a dose de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  foi escolhida para remoção do CPF. Para ATZ (**Figura 24b**) observa-se que o aumento da dose acompanha a eficiência de remoção, removendo 7% na dosagem de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , e atingindo no máximo 55% de eficiência para doses de 7,0 e  $8,0 \text{ g L}^{-1}$ . Analisando esses resultados, a dose de  $7,0 \text{ g L}^{-1}$  foi definida como a dose ideal para adsorção de ATZ.



**Figura 25:** Demonstração visual da aplicação de 10Fe/1,0DS-MgCeAl em três sistemas A, B e C distintos, contendo respectivamente CPF, ATZ e água deionizada: imediatamente após a adição dos adsorventes (a) e após 4 h de agitação (b)

Uma característica interessante apresentada pelo material foi a sua hidrofobicidade. A Figura 25 mostra três sistemas A, B e C, contendo respectivamente soluções de 25 mg L<sup>-1</sup> de CPF, 10 mg L<sup>-1</sup> de ATZ e água deionizada nas dosagens específicas para cada agroquímico. Na **Figura 25(a)** vemos os três sistemas antes do início da agitação, com 10Fe/1.0DS-MgCeAl menos denso que a água e sem apresentar solvatação mesmo após alguma agitação. Na **Figura 25 (b)** vemos os mesmos três sistemas após 4h de operação na mesa agitadora. Nesta imagem temos o material decantado nos sistemas A e B, contendo agroquímicos, mas pouca decantação no sistema C contendo apenas água. Isso indica que o adsorvente não interage com a água a menos que possua compostos solúveis adsorvidos, que são responsáveis por interagir com o solvente, permitindo a sedimentação do material.

### 3.8. Efeito do pH

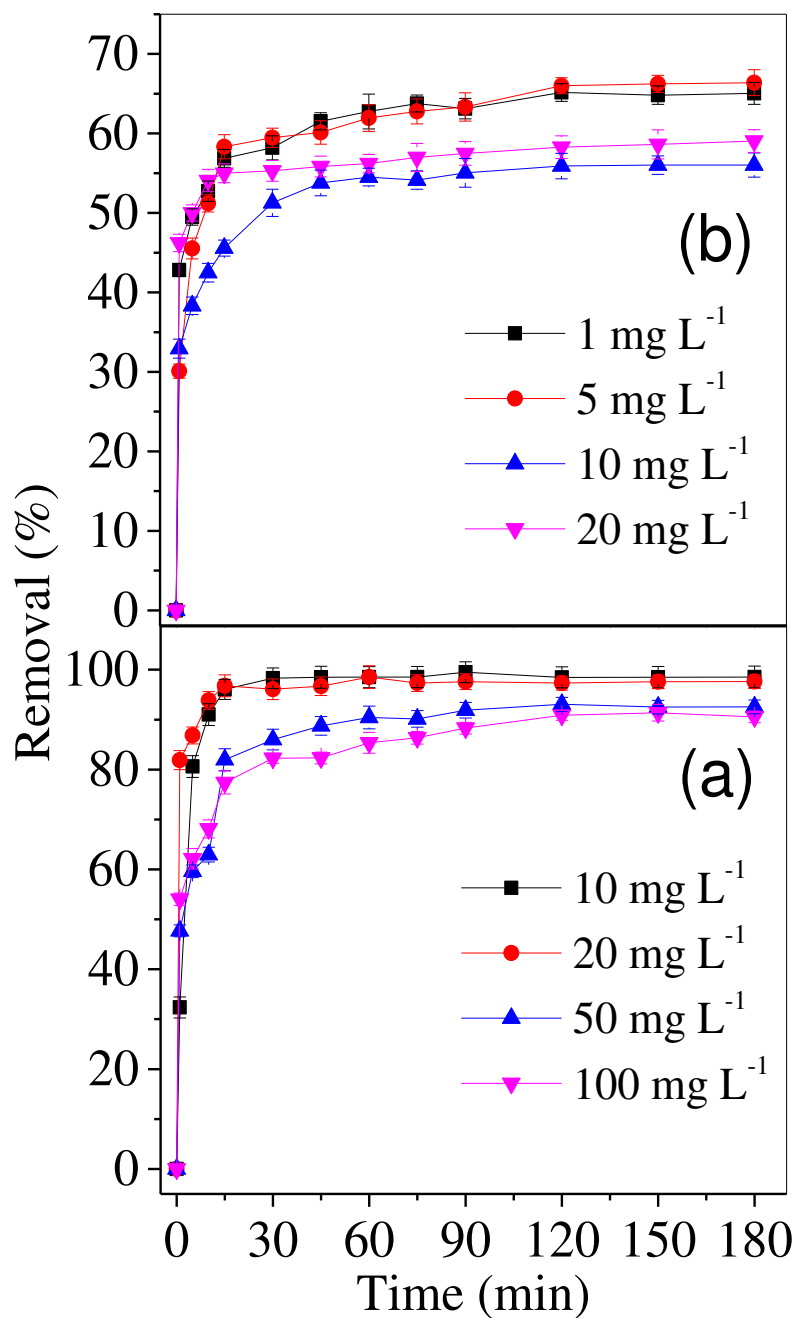


**Figura 26:**  $pH_{PCZ}$  para os materiais DS-MgAl, DS-MgCeAl e 10Fe/1.0DS-MgCeAl (a), efeito da variação do pH na adsorção do CPF e da ATZ (b). Concentração inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  para o CPF, com dose de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para ATZ em dose  $7,0 \text{ g L}^{-1}$

Na **Figura 26(a)** vemos o  $pH_{ZCP}$  para as variações de material aplicadas neste trabalho, com DS-MgAl = 5,26, DS-MgCeAl = 9,29 e 10Fe/1,0DS-MgCeAl = 7,63. Os  $pK_a$ s para o CPF e ATZ são respectivamente 4,6 e 1,9 (SAMY et al., 2020; SUN et al., 2019). Isto mostra que o CPF não tinha cargas em  $pH < 4,6$  e o ATZ permanece neutro em  $pH < 1,9$ . Como o DS é um surfactante de cadeia longa de carbono, as cargas dos adsorbatos poderiam influenciar negativamente o processo de adsorção. Como observamos na **Figura 26(b)**, em todos os valores de pH estudados não houve variação na quantidade de CPF adsorvido, permanecendo sempre em valores próximos a 97%. A adsorção de ATZ aumenta com o aumento do pH, iniciando com 53% de adsorção em pH 3 e aumentando até atingir o nível máximo de adsorção de 70% em pH 8. Esse fato pode ser devido ao menor percentual de espécies de ATZ desprotonadas em solução, dada a distribuição das espécies com variação de pH para este agroquímico (LIBERATO et al., 2020) e a carga neutra do adsorvente, que promove melhor interação hidrofóbica. Em pH 9, a adsorção de ATZ é menos eficiente, indicando que um meio muito alcalino pode prejudicar a reação devido à carga superficial negativa da superfície 10Fe/1.0DS-MgCeAl ( $pH < 7,63$ ).

### 3.9. Cinética de adsorção

A **Figura 27(b)** mostra que a partir de 45 min, as diferentes concentrações de CPF em solução começam a apresentar tendência a permanecerem constantes, para concentrações de 10 e 25 mg L<sup>-1</sup> quando a remoção foi estabelecida em 97%. Para as concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> a concentração constante foi estabilizada em 75 min, removendo 90% do CPF inicial. Na **Figura 27(a)** vemos que após 75 min de reação, soluções de 1 e 5 mg L<sup>-1</sup> de ATZ apresentaram a característica de permanecerem em concentrações constantes, removendo 83% do agroquímico. Para 20 mg L<sup>-1</sup>, a ATZ atinge sua adsorção máxima (56%) em 75 min de reação, e na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção continuou a aumentar, mesmo em menor taxa, ao longo do tempo do experimento.



**Figura 27:** Adsorção em função do tempo de contato para: solução de ATZ em dose 7,0 g L<sup>-1</sup> (a); solução de CPF em dose 1,0 g L<sup>-1</sup> (b).

Neste estudo, foram aplicados modelos cinéticos para remoção de CPF e ATZ de solução aquosa, nas concentrações de 10, 25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> para CPF e 1, 5, 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> para ATZ. Foram utilizados a pseudo primeira ordem de Lagergren, a pseudo

segunda ordem de Ho e McKay e os modelos de difusão intrapartículas de Weber e Morris, mostrados respectivamente nas Eqs. (1-3). Onde  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades de agroquímico adsorvidas por unidade de massa no equilíbrio da reação e em determinado tempo  $t$  respectivamente;  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção de primeira ordem,  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção de segunda ordem; e  $K_{diff}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de difusão intrapartícula e  $C$  é a constante de adsorção. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{Eq.1})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q_t = K_{diff} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{Eq. 3})$$

Tabela 9: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção dos agroquímicos

Agroquímico	C <sub>i</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula			
			q <sub>e</sub> (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>i1</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>i2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>
CPF	10	9,85	9,85	0,3574	0,577	9,90	1,51 x 10 <sup>-1</sup>	0,999	3,02	0,985	1,70 x 10 <sup>-3</sup>	0,894
	25	19,52	1,87	0,3445	0,752	19,55	1,66 x 10 <sup>-1</sup>	0,998	1,08	0,991	1,26 x 10 <sup>-2</sup>	0,802
	50	46,25	21,03	0,1071	0,889	46,93	8,70 x 10 <sup>-3</sup>	0,993	4,53	0,954	2,08 x 10 <sup>-1</sup>	0,818
	100	92,51	42,06	0,1439	0,879	93,90	4,40 x 10 <sup>-3</sup>	0,991	10,78	0,942	1,341	0,954
ATZ	1	0,09	0,03	0,1867	0,865	0,09	2,33 x 10 <sup>-1</sup>	0,999	6,80 x 10 <sup>-3</sup>	0,996	1,40 x 10 <sup>-3</sup>	0,957
	5	0,48	0,19	0,1163	0,822	0,50	4,53 x 10 <sup>-1</sup>	0,999	6,84 x 10 <sup>-2</sup>	0,991	7,60 x 10 <sup>-3</sup>	0,969
	10	0,80	0,35	0,05761	0,884	0,82	4,08 x 10 <sup>-1</sup>	0,999	5,31 x 10 <sup>-2</sup>	0,993	4,90 x 10 <sup>-3</sup>	0,950
	20	1,68	0,34	0,2594	0,753	1,70	3,28 x 10 <sup>-1</sup>	0,999	9,18 x 10 <sup>-2</sup>	0,989	1,22 x 10 <sup>-2</sup>	0,972

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou valores de  $q_{e-cal}/q_{e-exp}$  inferiores a 1, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou esse coeficiente como 1, mostrando menor variação e com erro baixo inferior a 4%. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou geralmente melhor ajuste ( $R^2 < 0,99$ ), indicando que representa melhor o processo, descrevendo de forma mais satisfatória a adsorção de CPF e ATZ por 10Fe/1,0DS-MgCeAl.

O modelo de difusão intra partícula apresentou duas regiões lineares, e consequentemente dois valores de  $K_i$  e  $R^2$  (Fig. S2). Este fato indica que a adsorção do CPF quanto da ATZ ocorre em duas etapas. A primeira região linear representa a transferência de massa do agroquímico, saindo da solução e indo para a superfície do adsorvente, e a segunda região representa a adsorção intrapartícula pelos poros do material (MILAGRES et al., 2020)

### 3.10. Isotermas de adsorção e termodinâmica de reação

Os dados experimentais para a adsorção de CPF e ATZ pelo 10Fe/1,0DS-MgCeAl foram obtidos utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Eqs. (4.5), onde  $q_{max}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção,  $K_L$  ( $L\ mg^{-1}$ ) é a constante de adsorção de Langmuir,  $q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ) é a quantidade de agroquímico adsorvido e  $C_e$  ( $mg\ L^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 4}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 5}$$

Cada parâmetro foi obtido para a adsorção de CPF e ATZ nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C pelo compósito 10Fe/1,0DS-MgCeAl sob condições ideais previamente

determinadas, e são apresentados na Tabela 10. Os resultados mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou as reações de ambos os agrotóxicos ( $R^2 < 0,98$ ). O parâmetro  $1/n$  do modelo de Freundlich obteve valores inferiores a 1 em todos os experimentos, confirmando a heterogeneidade da superfície do material. Portanto, este modelo indica que para altas concentrações de adsorbato a adsorção ocorre preferencialmente formando uma monocamada na superfície do material (GONÇALVES et al., 2008). O 10Fe/1,0DS-MgCeAl apresentou boas capacidades máximas ( $q_{max}$ ) a 25°C para CPF e ATZ, obtendo valores de 65,303 e 1,079  $mg\ g^{-1}$  respectivamente, mas os melhores resultados obtidos foram na temperatura de 35°C para CPF ( $q_{max} = 100,47\ mg\ g^{-1}$ ) e 40°C para ATZ ( $q_{max} = 2,91\ mg\ g^{-1}$ ). Isto indica que o processo de adsorção tem um caráter mais endotérmico para as duas moléculas.

Tabela 10: Parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do CPF e da ATZ pelo 10Fe/1,0DS- MgCeAl

Agroquímico	Temperatura (°C)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
CPF	25	65,30	0,145	0,997	16,756	0,352	0,988
	30	95,62	0,172	0,982	17,405	0,423	0,987
	35	100,47	0,194	0,995	18,946	0,442	0,992
	40	104,69	0,219	0,997	19,057	0,462	0,991
ATZ	25	1,00	0,108	0,987	0,211	0,251	0,985
	30	1,63	0,215	0,995	0,352	0,249	0,993
	35	1,75	0,689	0,997	0,584	0,452	0,998
	40	2,95	1,780	0,981	1,075	0,596	0,985

Os parâmetros termodinâmicos da reação, como energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) foram determinados para a adsorção de 10Fe/1,0DS-MgCeAl, e são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos determinados para a adsorção do CPF e da ATZ pelo 10Fe/1,0DS-MgCeAl

Agroquímico	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			
			Temperatura (K)			
			298	303	308	313
CPF	114,68	20,98	-13,19	-13,77	-14,34	-14,92
ATZ	527,09	145,97	-11,10	-13,74	-16,38	-19,01

Nestes cálculos foi considerada a equação de Van't Hoff, utilizando as Eqs. (6,7) para determinar  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (KARA et al., 2015; MARQUES NETO; BELLATO; SILVA, 2019) onde R (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) é a constante do gás e T (K) é a temperatura. Traçando um gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , é possível calcular  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , sendo estes respectivamente os coeficientes angular e linear da reta (BALBINO et al., 2020)

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{T} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. 7}$$

A diminuição dos valores de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) com o aumento da temperatura indica que o processo de adsorção de CPF e ATZ por 10Fe/1,0DS-MgCeAl é espontâneo e termodinamicamente favorável (CHENG et al., 2016). Valores de  $\Delta H^\circ$  maiores que 20 kJ mol<sup>-1</sup> indicam que a adsorção desses compostos é de fato um processo endotérmico (ZHU et al., 2018). Os valores negativos de  $\Delta S$  mostram que a adsorção e fixação dos agroquímicos em 10Fe/1,0DS-MgCeAl pode ser atribuída a uma diminuição nos graus de liberdade do CPF e ATZ pela diminuição da aleatoriedade durante o processo de sorção (AL-JOHANI; SALAM, 2011; QASEMI et al., 2018)

A Tabela 12 mostra a comparação entre os parâmetros obtidos neste trabalho com outros registrados na literatura, para adsorção dos agrotóxicos CPF e ATZ. Observa-se que para o CPF houve uma melhora considerável nos parâmetros adsorptivos, enquanto

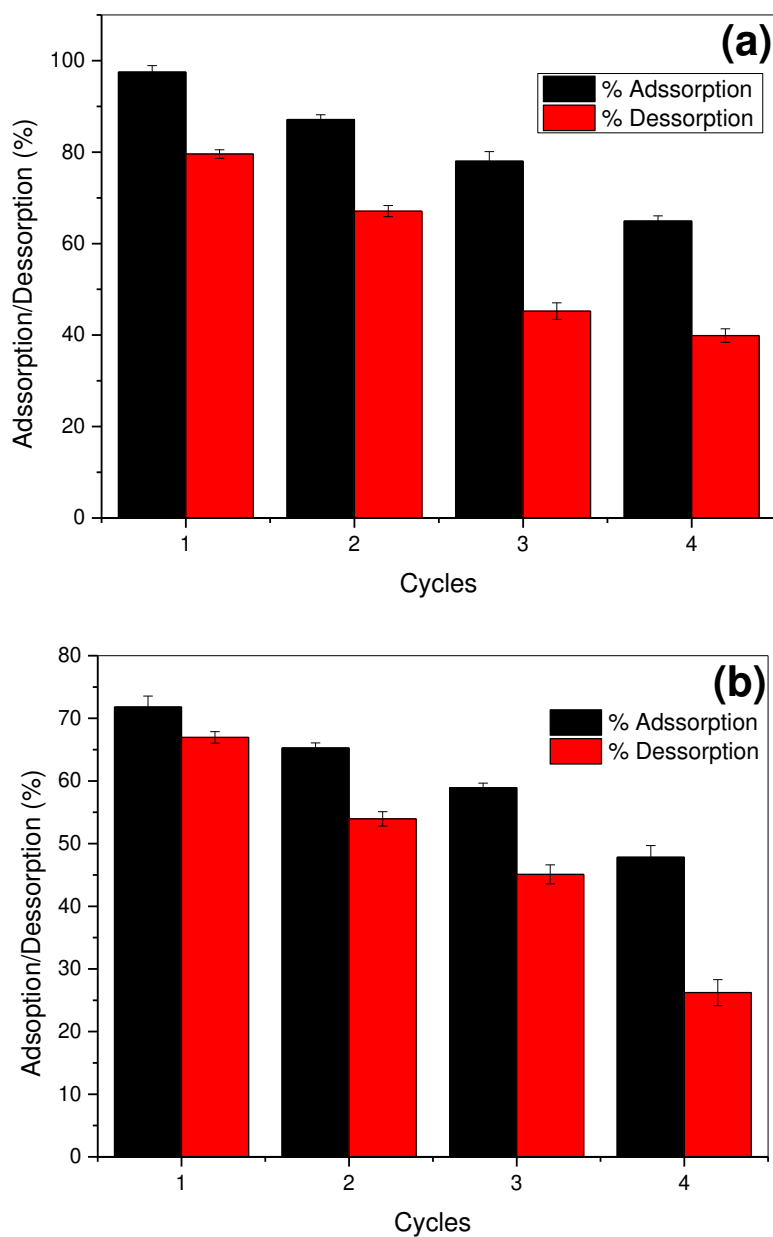
para o ATZ o ganho na capacidade de adsorção foi mais modesto que as metodologias já descritas, mas ainda assim apresentou um avanço.

Tabela 12: Capacidade de remoção dos agroquímicos CPF e ATZ por diferentes materiais e métodos

Adsorvente	Adsorvato	Condições experimentais					q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
		Dosagem (g L <sup>-1</sup> )	pH	Temperatura (°C)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)		
Biocarvão de baixo peso molecular Ácidos orgânicos	CPF	0.036	6,5	25	1,00	2880	14,80	(ZHENG et al., 2019)
Nanocelulose	CPF	2.0	7,4	25	5,00	300	1,23	(MORADEEYA et al., 2017)
Cortiça	CPF	4.0	3.0	30	0,01	360	0,87	(DE AGUIAR JR et al., [s.d.])
10Fe/1.0DS-MgCeAl	CPF	1,0	natural	25	25,00	240	0,84	This work
Celulose metil-caboxilada em argilas modificadas	ATZ	10.0	-	-	10,00	240	1,43	(NARAYANAN et al., 2017)
Microplásticos envelhecidos (MP)	ATZ	0.4	7.0-8.0	25	5,00	1440	0,94	(WANG et al., 2022)
Cortiça	ATZ	4.0	3.0	30	0,01	360	0,72	(DE AGUIAR JR et al., [s.d.])
10Fe/1.0DS-MgCeAl	ATZ	7,0	8	25	10,00	240	1,75	This work

### 3.11. Reuso dos adsorventes

Os experimentos de adsorção/dessorção dos compostos CPF e ATZ foram realizados em quatro ciclos consecutivos para avaliar a reutilização do 10Fe/1,0DS-MgCeAl (Figura 28).



**Figura 28:** Atuação do 10Fe/1,0DS-MgCeAl em quatro ciclos consecutivos de adsorção-dessorção para CPF (a) e ATZ (b). Concentração inicial de 25,0 mg L<sup>-1</sup>

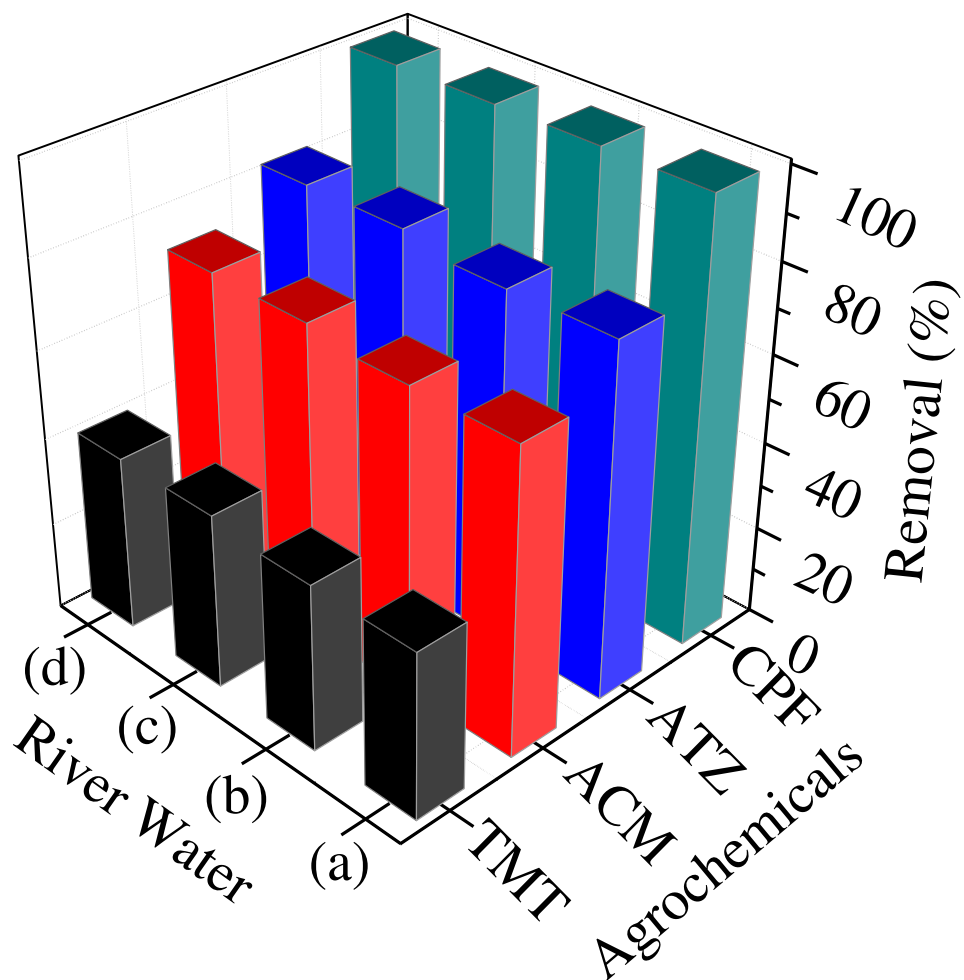
para o CPF, com dose  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  em pH natural; e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  para a ATZ com dosagem de  $7,0 \text{ g L}^{-1}$  em pH 8.

Na **Figura 28(a)** a eficiência de adsorção do CPF no primeiro ciclo foi de 97% e no último ciclo esta eficiência diminuiu para 64%. O etanol foi aplicado como dessorvente para dessorver o agroquímico, obtendo 81% do CPF inicialmente adsorvido na primeira extração e 60% na última recuperação. A **Figura 28(b)** mostra esse processo para ATZ, com 71% sendo removidos no primeiro ciclo e 47% no quarto. Quanto à recuperação, 92% foi obtido no primeiro ciclo e 55% no último. Mesmo considerando a redução da eficiência do adsorvente a cada ciclo realizado, pode-se considerar que sua eficiência é relevante após utilizações consecutivas. A integridade da estrutura 10Fe/1,0DS-MgCeAl é comprovada na Figura 19(a) mesmo após a sequência de aplicações.

### 3.12. Aplicação do adsorvente em água de rio

O material 10Fe/1,0DS-MgCeAl foi aplicado na remoção dos agroquímicos TMT, ACM, ATZ e CPF em uma amostra de água de rio. A amostra utilizada no estudo foi coletada em Ribeirão do Carmo, localizada na região do Quadrilátero Ferrífero – MG. As características físico químicas da amostra são mostradas na Tabela S1. Esta amostra foi fortificada com os agroquímicos TMT, ACM, ATZ e CPF. Estes compostos pertencem a diferentes grupos químicos, sendo a ATZ uma triazina, CPF um organofosforado e ambos TMT e ACM neonicotinídeos. A Figura S3 mostra a estrutura de cada um destes agroquímicos. O resultado da aplicação do 10Fe/1,0DS-MgCeAl na remoção dos agroquímicos em amostra de água de rio é mostrado na Figura 29. A amostra foi fortificada com uma mistura de cada agroquímico, em concentração de  $0,1$  ou  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Como pode ser visto na Figura 29, para as concentrações fortificadas de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  na

mistura dos agroquímicos foram obtidas remoções de 39,7; 71,0; 81,7 e 99,7% respectivamente para TMT, ACM, ATZ e CPF, enquanto para as concentrações de 1,0 mg L<sup>-1</sup> foram obtidos 37,7; 69,0; 79,7 e 99,7%. Na Figura 29 também observamos que para as amostras individuais de agroquímicos fortificados, o adsorvente removeu 39,8; 71,3; 81,6 e 99,6% na concentração de 0,1 mg L<sup>-1</sup> e removeu 37,9; 69,1; 79,3 e 99,8% na concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup> dos respectivos agroquímicos. A Figura 29 mostra que o 10Fe/1,0DS-MgCeAl é capaz de remover ~100% do CPF em ambas concentrações da mistura de agroquímicos e da solução de cada composto individual. Os TMT, ACM, ATZ e CPF interagem de modo hidrofóbico com a cadeia carbônica do DS, mas também ocorrem outras interações, como a do CPF com o grupo -OSO<sub>3</sub> do DS, e a ATZ que interage com o óxido de ferro (Fe-O) do material.



**Figura 29:** Adsorção de agroquímicos em amostra de água de rio fortificada com: Mistura de TMT, ACM, ATZ e CPF (a, c), solução individual de TMT (b, d), ACM (b, d), ATZ (b, d) e CPF (b, d) pelo 10Fe/1,0DS-MgCeAl. Condições experimentais: tempo de agitação de 120 min, concentração dos agroquímicos: (a, b)  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e (c, d)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosagem do adsorvente  $7,0 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 4. Conclusões

O HDL ternário (Mg, Ce Al) intercalado com dodecilsulfato e óxido de ferro magnético (10Fe/1,0DS-MgCeAl) foi sintetizado e aplicado para adsorção de agroquímicos. A intercalação do surfactante dodecilsulfato, juntamente com a presença de cério na estrutura da lamela, promoveram aumento na distância interlamelar da estrutura, promovendo maior capacidade de adsorção tanto para clorpirifós quanto para atrazina. O 10Fe/1,0DS-MgCeAl apresentou uma boa eficiência em uma faixa de pH de 3,0 a 9,0. A adsorção mostrou-se mais ajustada à cinética de pseudo-segunda ordem, apresentando  $R^2 < 0,99$  para CPF e para ATZ. O 10Fe/1,0DS-MgCeAl apresentou maior capacidade de adsorção, calculada pelo modelo de Lagmuir, para CPF ( $q_{\max} = 65,30 \text{ mg g}^{-1}$ ) do que para ATZ ( $q_{\max} = 1,00 \text{ mg g}^{-1}$ ) nas dosagens de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  e  $7,0 \text{ g L}^{-1}$  respectivamente. Estudos termodinâmicos mostraram processo espontâneo e endotérmico, com imobilização de agroquímicos na estrutura adsorvente. O material se mostrou eficiente quando aplicado a ciclos consecutivos de reuso (adsorção/dessorção), sendo aplicado continuamente por quatro ciclos e alcançando 64,9% de eficiência para o CPF ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 47,8% para a ATZ ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). O compósito foi mais fácil de ser removido do meio de aplicação, tanto por possuir propriedades magnéticas quanto por sedimentar após adsorver os agrotóxicos. O adsorvente 10Fe/1,0DS-MgCeAl quando aplicado em uma amostra de água de rio fortificada com uma mistura de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um dos agroquímicos clorpirifós (organofosforado), atrazina (triazina), tiametoxan e acetamiprido (neonicotinóides), removeu 39,7; 71,0; 81,7 e 99,7% ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 37,7; 69,9; 79,7 e 99,7% ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) respectivamente. Isso mostra que o 10Fe/1,0DS-MgCeAl pode ser utilizado eficientemente para remover diversos tipos de agroquímicos de águas de rio.

## 5. Bibliografia

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.** *Journal of Hazardous Materials* Elsevier B.V., , 5 jul. 2020.

AL-JOHANI, H.; SALAM, M. A. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 360, n. 2, p. 760–767, 15 ago. 2011.

ATKINSON, I. et al. Cerium-containing mesoporous bioactive glasses: Material characterization, in vitro bioactivity, biocompatibility and cytotoxicity evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 276, p. 76–88, 1 mar. 2019.

AWAD, A. M. et al. **Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review.** *Separation and Purification Technology* Elsevier B.V., , 1 dez. 2019.

BALBINO, T. A. C. et al. Preparation and evaluation of iron oxide/hydroxalcite intercalated with dodecylsulfate/ $\beta$ -cyclodextrin magnetic organocomposite for phenolic compounds removal. *Applied Clay Science*, v. 193, 1 ago. 2020.

BOCLAIR, J. W. et al. Layer-anion interactions in magnesium aluminum layered double hydroxides intercalated with cobalticyanide and nitroprusside. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 8, p. 2199–2204, 1999.

BORGES, G. A. et al. Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 575, p. 194–205, 1 set. 2020.

BRUNA, F. et al. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 225–226, p. 74–80, 30 jul. 2012.

BÜNNING, K. T. et al. The effect of Zr(IV) addition on the phosphate removal properties of MgAl-LDH. *Applied Clay Science*, v. 245, 1 dez. 2023.

BURRUECO, M. I. et al. Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1034, p. 38–42, 27 fev. 2013.

CHENG, W. P. et al. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 192–198, 1 maio 2016.

CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. **Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials**. EngineeringElsevier Ltd, , 1 ago. 2018.

DE AGUIAR JR, T. R. et al. Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water. [s.d.].

FU, L. et al. **Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics**. **Ecotoxicology and Environmental Safety** Academic Press, , 1 jul. 2021.

GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 2, p. 473–480, 15 abr. 2011.

GONÇALVES, M. et al. **Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do ph magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and ph**. **Quim. Nova**.

IQBAL, M. A.; FEDEL, M. Protective Cerium-Based Layered Double Hydroxides Thin Films Developed on Anodized AA6082. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, 2020.

JAIN, M. et al. Adsorption, degradation, and mineralization of emerging pollutants (pharmaceuticals and agrochemicals) by nanostructures: a comprehensive review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 34862–34905, 2020.

KARA, A. et al. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 612–623, 9 abr. 2015.

LIBERATO, P. A. et al. Influence of ionic strength in determination of pKA by voltammetry. **Quimica Nova**, v. 43, n. 10, p. 1408–1415, 1 dez. 2020.

LIN, J. et al. Enhanced adsorption properties of organic ZnCr-LDH synthesized by soft template method for anionic dyes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, 2021.

MALLAKPOUR, S.; NAGHDI, M. Alginate/TiO<sub>2</sub>@LDH microspheres: A promising bioactive scaffold with cytocompatibility and antibacterial activity. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2045–2057, 15 jan. 2022.

MANDAL, A. et al. Impact of agrochemicals on soil health. Em: **Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation: Pesticides and Chemical Fertilizers**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 161–187.

MANDAL, S. et al. Azoic dye hosted in layered double hydroxide: Physicochemical characterization of the intercalated materials. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10980–10986, 15 set. 2009.

MAROCCO, A. et al. Removal of agrochemicals from waters by adsorption: A critical comparison among humic-like substances, zeolites, porous oxides, and magnetic nanocomposites. **Processes**, v. 8, n. 2, 1 fev. 2020.

MARQUES NETO, J. DE O.; BELLATO, C. R.; SILVA, D. DE C. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal. **Chemosphere**, v. 218, p. 391–401, 1 mar. 2019.

MARQUES NETO, J. O. et al. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2301–2312, 1 dez. 2017.

MEENA, R. S. et al. **Impact of agrochemicals on soil microbiota and management: A review**. LandMDPI AG, , 1 fev. 2020.

MILAGRES, J. L. et al. Preparation and evaluation of hydrocalumite-iron oxide magnetic intercalated with dodecyl sulfate for removal of agrochemicals. **Journal of Environmental Management**, v. 255, 1 fev. 2020.

MIRANDA, L. D. L. et al. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88–97, 15 out. 2014.

MIRANDA, L. D. L. et al. Hydrotalcite-TiO<sub>2</sub> magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225–235, 1 jun. 2015.

MORADEEYA, P. G. et al. Nanocellulose for biosorption of chlorpyrifos from water: chemometric optimization, kinetics and equilibrium. **Cellulose**, v. 24, n. 3, p. 1319–1332, 1 mar. 2017.

NARAYANAN, N. et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502–511, 2017.

QASEMI, M. et al. Phenol removal from aqueous solution using Citrullus colocynthis waste ash. **Data in Brief**, v. 18, p. 620–628, 1 jun. 2018.

ROSHANFEKR RAD, L.; ANBIA, M. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 1 out. 2021.

ROUQUEROL, F.; SING, K.; ROUQUEROL, J. CHAPTER 8 - Assessment of Microporosity. Em: **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 1st. ed. [s.l: s.n.]. p. 219–236.

ROZOV, K. et al. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1248–1254, ago. 2010.

SAMY, M. et al. Innovative photocatalytic reactor for the degradation of chlorpyrifos using a coated composite of ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and graphene nano-platelets. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, 1 set. 2020.

SINGH, H. et al. **Recent advances in the applications of nano-agrochemicals for sustainable agricultural development**. **Environmental Science: Processes and Impacts** Royal Society of Chemistry, , 1 fev. 2021.

SOUZA, F. C. et al. Preparation and evaluation of magnetic iron oxide-MgCeAl lamellar composite-TiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 691, 20 jun. 2024.

SUN, J. et al. The Adsorption Behavior of Atrazine in Common Soils in Northeast China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, n. 2, p. 316–322, 15 ago. 2019.

SUN, Q.; CHEN, B. Biotemplated fabrication of 3D hierarchically porous MgAl-LDH/CF composites with effective adsorption of organic dyes from wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 38, p. 16838–16850, 23 set. 2020.

TAVIOT-GUÉHO, C. et al. **Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. Advanced Functional Materials** Wiley-VCH Verlag, , 4 jul. 2018.

THEISS, F. et al. Spectroscopic characterisation of the LDH mineral quintinite Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 758–764, 22 jun. 2015.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TOLEDO V T et al. Adsorção de Arsênio(V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita-Óxido de Ferro. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

WANG, Y. et al. Behavior and mechanism of atrazine adsorption on pristine and aged microplastics in the aquatic environment: Kinetic and thermodynamic studies. **Chemosphere**, v. 292, 1 abr. 2022.

XU, M. et al. Effect of Ce<sup>3+</sup> on the photocatalytic activity of MAI<sub>2</sub>Ce ternary hydrotalcites-like compounds in methylene blue photodegradation. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 46–56, 15 mar. 2019.

YANG, L. et al. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6804–6815, 17 ago. 2005.

ZAHEDI ASL, V. et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 821, 25 abr. 2020.

ZHENG, H. et al. Characteristics and mechanisms of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl adsorption onto biochars: Influence of deashing and low molecular weight organic acid (LMWOA) aging and co-existence. **Science of the Total Environment**, v. 657, p. 953–962, 20 mar. 2019.

ZHU, F. et al. Co-assembly of exfoliated Mg/Al layered double hydroxides nanosheets with sulfobutyl ether- $\beta$ -cyclodextrin for enantioseparation of racemic propranolol. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 138–145, 15 set. 2018.

ZIELIŃSKI, B.; MIĄDLICKI, P.; PRZEPIÓRSKI, J. Development of activated carbon for removal of pesticides from water: case study. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O elemento cério se mostrou compatível como um componente da estrutura lamelar de um HDL. Sua introdução no compósito promove um aumento da distância interlamelar, devido ao seu grande raio iônico. Este aumento beneficia aplicações onde é necessário que um substrato permeie entre as lamelas e possa então ser passível de reações.

A principal vantagem que o Ce apresenta em fotocatalise, em efeito sinérgico com o  $\text{TiO}_2$  é a diminuição da energia de ativação necessária para a ativação catalítica do material. Este fato ocorre, pois, as bandas dos orbitais f que o Ce apresenta possuem valores de energia intermediários ao band gap do dióxido de titânio, o que facilita a promoção eletrônica para a banda de condução, requisitando um valor menor de energia. Este fato foi comprovado pela atuação do fotocatalisador sintetizado, sendo de grande eficiência frente a excitação por luz na região do visível.

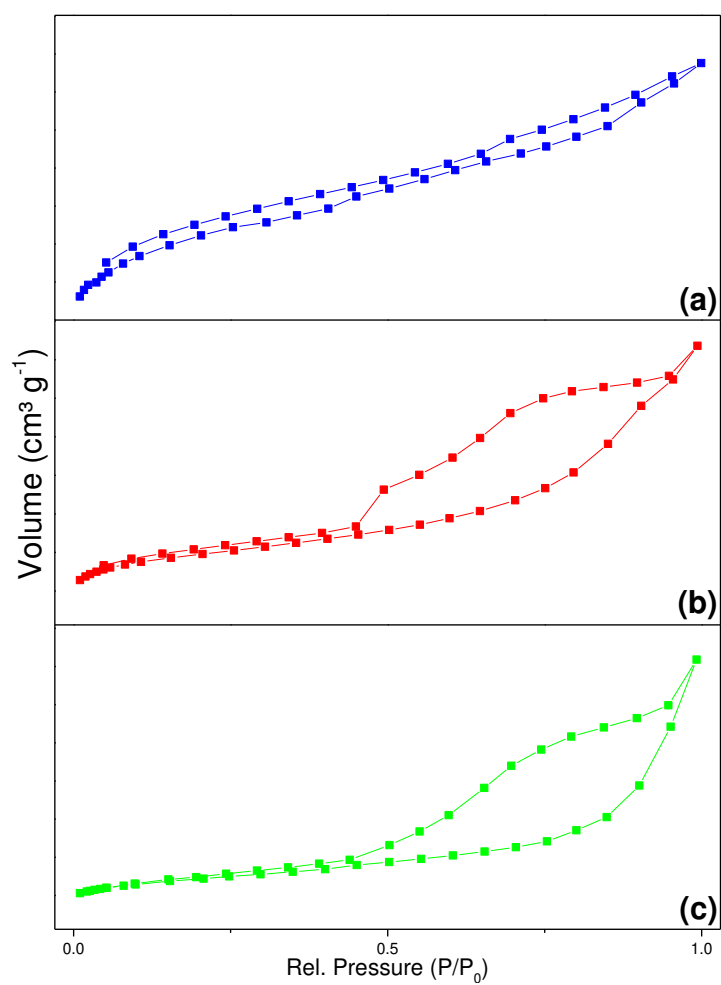
O incremento da distância entre as lamelas também se mostrou eficiente quando o HDL ternário é aplicado em adsorção. Com o incremento de componentes hidrofóbicos na estrutura foi possível incrementar a capacidade de remover compostos orgânicos de sistemas aquosos. Essa aplicação é de grande interesse ambiental, devido a crescente poluição que enfrentamos.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

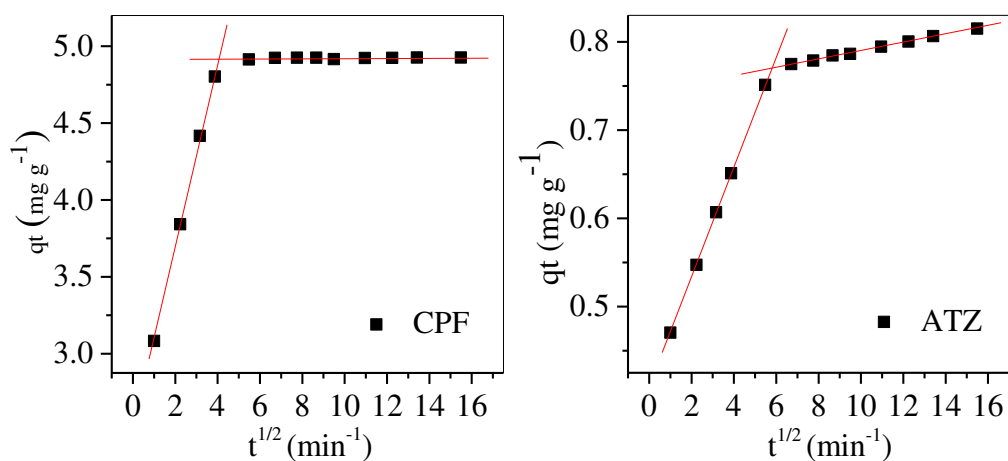
Os próximos passos para a incrementação dos HDLs contendo cério, em função dos resultados obtidos até o momento seriam:

- Determinação de quais outras classes de compostos seriam aplicáveis aos HDLs, tanto para fotocatalise como para adsorção.
- Estudos para aumentar a “vida útil” do material, para que ele possa ser utilizado o máximo de vezes possível.
- Estudar os fatores que danificam a estrutura e eficiência do material, a fim de se aumentar a sua vida útil.
- Analisar os fatores ideais de aplicação do material, compará-los as condições reais que encontramos no ambiente, e aprimorar o processo a fim de ser utilizado de maneira eficiente na despoluição de ambientes.

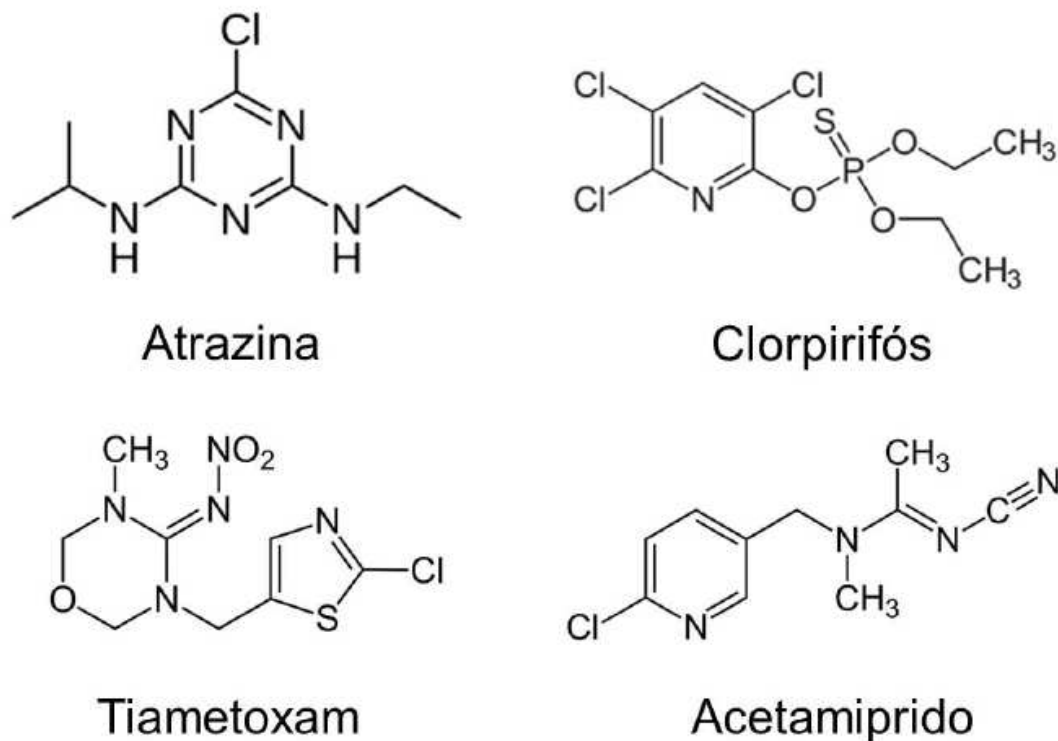
## Material Supplementar



**Figure S1:** B.E.T isotherms obtained for the synthesized adsorbents 10Fe/1.0DS-MgCeAl (a), DS-MgCeAl (b) and DS-MgAl (c)



**Figura S2:** Modelo cinético de difusão intra partícula na remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF). Condições experimentais: tempo de agitação 120 min, concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para CPF em dose de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para a ATZ em dose de  $7,0 \text{ g L}^{-1}$ .



**Figura S3:** Estruturas químicas do Tiametoxam (TMT), Acetamiprido (ACM), Atrazina (ATZ) e Clorpirifós (CPF).

**Tabela S1.** Caracterização físicoquímica da amostra

<b>Parametros</b>	<b>Valores</b>
pH	7,6
Temperatura (°C)	22,4
Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	6,2
Condutividade Elétrica (μS cm <sup>-1</sup> )	46,8
Sólidos Totais Dissolvidos (mg L <sup>-1</sup> )	104,0
Salinidade	0,0