

JADERSON LOPES MILAGRES

**ADSORÇÃO DE CORANTES E AGROQUÍMICOS EM HIDROCALUMITA
INTERCALADA COM DODECIL SULFATO**

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
2019**

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

T

M637a
2019 Milagres, Jaderson Lopes, 1990-
Adsorção de corantes e agroquímicos em hidrocalumita
intercalada com dodecil sulfato / Jaderson Lopes Milagres. - Viçosa,
MG, 2019.

133 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Organocompósitos. 3. Poluição.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547

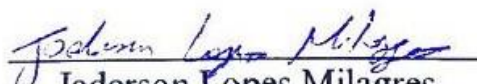
JADERSON LOPES MILAGRES

**ADSORÇÃO DE CORANTES E AGROQUÍMICOS EM HIDROCALUMITA
INTERCALADA COM DODECIL SULFATO**

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: 27 de setembro de 2019.

Assentimento:


Jaderson Lopes Milagres
Autor


Carlos Roberto Bellato
Orientador

Dedico este trabalho à minha esposa, família e amigos, que sempre me apoiaram, incentivaram e acreditaram em mim.

“A diferença entre o impossível e o possível está na determinação de uma pessoa“

Tommy Lasorda

AGRADECIMENTOS

A Deus! Pela proteção e benção em todos os momentos e por me guiar em mais uma etapa da minha vida.

À minha família pelo amor, carinho e incentivo e pelos exemplos de dedicação e determinação na vida.

À minha esposa Lorena, pelo amor e companheirismo, pelos cuidados nos momentos mais difíceis e por me mostrar como superar os obstáculos que apareceram em meu caminho, vivenciando os meus sonhos e compartilhando os seus.

Ao professor Sukarno Olavo Ferreira, pelas inúmeras amostras de raios-X analisadas em seu laboratório e também por aceitar o convite para participar da banca.

Aos professores Thiago Vinícius Toledo, Maurício Paulo Ferreira Fontes e André Gustavo Sato por aceitarem o convite para participar da banca examinadora.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela orientação, atenção e paciência na realização deste trabalho.

Ao professor Luciano pela disponibilidade e pela contribuição com as inúmeras leituras de Raman.

Ao Márcio, técnico do Departamento de Química, pela rapidez nas análises de infravermelho.

Ao José Neto, que além de um grande amigo, realizou as milhões de leituras no HPLC e absorção se mostrando sempre disposto a me ajudar nos experimentos e nas discussões dos meus resultados.

Aos meus muitos amigos e colegas de trabalho com quem convivi nestes 10 anos no laboratório LIQUAM pela amizade, momentos de descontração, exemplo de vida, e contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Em especial aos meus amigos e colegas de trabalho Daliane, Igor, Adriel e Gabriel que me ajudaram e muito durante a realização deste trabalho.

Aos demais Professores do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela contribuição em minha formação científica.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pelos serviços prestados assim como pelas condições materiais para realização deste trabalho.

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

RESUMO

MILAGRES, Jaderson Lopes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2019. **Adsorção de corantes e agroquímicos em hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato.** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Neste trabalho, o hidróxido duplo lamelar (HDL) formado por cálcio e alumínio (Hidrocalumita, HC) foi intercalado com o surfactante dodecil sulfato (DS) e também com óxido de ferro (Fe), produzindo os organocompósitos HC-DS e HC-DS/Fe. O HC-DS foi utilizado na remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}), e dos corantes aniônico alaranjado de metila (MO) e catiônico azul de metileno (MB). A remoção do Cu^{2+} ocorre através do processo de reconstrução lamelar com uma troca equimolar do Ca^{2+} pelo Cu^{2+} para formar o HDL de CuAl. Os corantes MO e MB são adsorvidos no HDL de CuAl através de interações eletrostáticas com a estrutura lamelar ou por interações hidrofóbicas com o DS que também é adsorvido no novo HDL. Nos estudos de adsorção, o HC-DS demonstrou ser eficiente na faixa de pH de 4 a 8 apresentando uma remoção simultânea de $\approx 100\%$ do Cu^{2+} ($0,75 \text{ mmol L}^{-1}$), 92% de MO ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) e 90% de MB ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) contidos na mesma solução. O HC-DS/Fe foi utilizado na remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) de solução aquosa. A ATZ é removida por interações hidrofóbicas com a cadeia carbônica do DS e também por interações com o óxido de ferro presente no adsorvente. O CPF é removido por interações hidrofóbicas com a cadeia carbônica do DS e também por interação com o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS. Nos estudos de adsorção, o HC-DS/Fe apresentou uma capacidade de adsorção máxima de $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ para ATZ e $72,9 \text{ mg g}^{-1}$ para o CPF. O adsorvente magnético permitiu a remoção dos agroquímicos atrazina e clorpirifós com eficiência máxima na faixa de pH de 4 a 11, e demonstrou que pode ser usado satisfatoriamente para a remoção simultânea de diferentes agroquímicos presentes em uma amostra de água do rio.

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar. Organocompósito. Poluição ambiental.

ABSTRACT

MILAGRES, Jaderson Lopes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2019. **Adsorption of dyes and agrochemicals in hydrocalumite intercalated with dodecyl sulfate.** Adviser: Carlos Roberto Bellato.

In this work, the double layered hydroxide (LDH) formed by calcium and aluminum (Hydrocalumite, HC) was intercalated with dodecyl sulfate surfactant (DS) and also with iron oxide (Fe), producing the HC-DS and HC-DS/Fe organocomposites. HC-DS was used to remove divalent metal (Cu^{2+}) and simultaneously, anionic methyl orange (MO) and cationic methylene blue (MB) dyes. The removal of Cu^{2+} occurs through the layered reconstruction process with an equimolar exchange of Ca^{2+} by Cu^{2+} to form the new CuAl-LDH. MO and MB dyes are adsorbed on CuAl-LDH through electrostatic interactions with the layered structure or by hydrophobic interactions with DS which is also adsorbed on the new LDH. In adsorption studies, HC-DS was efficient in the pH range from 4 to 8 with a complete removal ($\approx 100\%$) of Cu^{2+} (0.75 mmol L^{-1}) and simultaneously 92% of MO ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) and 90% MB (0.05 mmol L^{-1}) contained in the same solution. HC-DS/Fe was used to remove the atrazine (ATZ) and chlorpyrifos (CPF) agrochemicals from aqueous solution. ATZ is removed by hydrophobic interactions with the DS carbon chain and also by interactions with the iron oxide present in the adsorbent. The CPF is removed by hydrophobic interactions with the DS carbon chain and also by interaction with the DS $-\text{OSO}_3^-$ group. In adsorption studies, HC-DS/Fe presented a maximum adsorption capacity of 4.5 mg g^{-1} for ATZ and 72.9 mg g^{-1} for CPF. The magnetic adsorbent allowed the removal of the atrazine and chlorpyrifos agrochemicals with maximum efficiency in the pH range from 4 to 11, and it was shown that can be used satisfactorily for the simultaneous removal of different agrochemicals present in a river water sample.

Key words: Layered Double Hydroxide. Organocomposite. Environment pollution.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HDL – Hidróxido duplo lamelar

HC – Hidrocalumita

DS – Dodecil sulfato

Fe – Óxido de ferro

MO – Alaranjado de metila

MB – Azul de metileno

ATZ – Atrazina

CPF – Clorpirifós

TMT – Tiametoxam

ACM – Acetamiprido

DRX – Difração de raios X

IV – Espectrometria de infravermelho

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda Química de Oxigênio

HPLC-DAD - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo linear de fotodiodos

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

ΔH – Variação de Entalpia

ΔG – Variação de Energia de Gibbs

ΔS – Variação de Entropia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas dos corantes MO e MB.	24
Figura 2. Representação esquemática detalhada da estrutura de um HDL romboédrico (3R). [47].....	26
Figura 3. Estrutura adaptada da hidrocalumita. (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura: decaedros. [64].....	29
Figura 4. Uso da hidrocalumita na remoção dos cátions metálicos divalentes da solução aquosa por meio do processo de reconstrução lamelar. [56].....	30
Figura 5. Esquema adaptado da estrutura de um HDL incorporado com carbonato (CO_3^{2-}) e incorporado por dodecil sulfato na região interlamelar. Tipo I: Força eletrostática entre cargas positivas da superfície do HDL e cargas negativas do grupo sulfato aniônico; Tipo II: Interação da ligação de hidrogênio entre os grupos sulfato e hidroxila na superfície do HDL; Tipo III: Interações hidrofóbicas entre os grupos CH_2 do surfactante DS. [29]	31
Figura 6. Estruturas químicas da atrazina e clorpirifós.....	33
Figura 7. Tipos de isotermas de adsorção. q_e é a quantidade adsorvida (mmol g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio (mmol L^{-1})......	34

CAPÍTULO I. Processo de remoção simultânea de metais divalentes e corantes aniônicos e catiônicos por reconstrução lamelar com hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato

Figura 1. Estudo da razão molar Ca:Al do 102-HC-DS na remoção simultânea de (A) alaranjado de metila (MO) e metal divalente (Cu^{2+}) e (B) azul de metileno (MB) e metal divalente (Cu^{2+}). Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de cobre de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração dos corantes de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 18 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.	57
Figura 2. Difractogramas de raios X do 102-HC-DS em diferentes proporções molares de Ca:Al, isto é, 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 e 5:1. (♦) Hidrocalumita intercalada com cloreto	

(HC-Cl); (●) Dodecil sulfato de sódio (SDS); (■) Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS); (+) Sinal gerado pelo dispositivo..... 58

Figura 3. Difratoogramas de raios-X do HC-DS em diferentes proporções molares de Ca:DS. (+) Sinal gerado pelo dispositivo; (◆) Hidrocalumita intercalada com cloreto (HC-Cl); (●) Dodecil sulfato de sódio (SDS); (■) Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS); (o) Dodecil sulfato de cálcio (CaDS)..... 59

Figura 4. Remoção dos corantes (A) alaranjado de metila - MO e (B) azul de metileno - MB na presença de Cu^{2+} pelo HC-DS, em diferentes proporções molares de Ca:DS. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de cobre de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração dos corantes de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 18 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0..... 60

Figura 5. (A) Padrões de difração de raios X e (B) espectros de infravermelho dos HDLs obtidos com X-HC-DS após a remoção do metal divalente (Cu^{2+}) e dos corantes alaranjado de metila (MO) ou azul de metileno (MB)..... 62

Figura 6. Remoção de (A) alaranjado de metila - MO, (B) azul de metileno - MB e (C) mistura dos corantes MO e MB da solução aquosa na presença do 104-HC-DS em diferentes concentrações de Cu^{2+} . Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração dos corantes de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para o azul de metileno e alaranjado de metila separadamente, e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ para a mistura dos corantes, tempo de contato de 18 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0..... 64

Figura 7. (A) Espectro Raman com laser de Argônio de $785,0 \text{ nm}$ do (a) alaranjado de metila e (b) do composto obtido após a remoção do alaranjado de metila na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (B) Estrutura química do alaranjado de metila..... 66

Figura 8. (A) espectro Raman com laser Argônio de $785,0 \text{ nm}$ do (a) HC; (b) Dodecil sulfato de sódio (SDS); (c) 104-HC-DS; (d) corante MB; e (e) do composto obtido após remoção do MB na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (B) espectro Raman com laser He-Ne de $632,8 \text{ nm}$ do (e) composto obtido após remoção de MB e Cu^{2+} e (f) composto obtido após remoção da mistura de corantes na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (C) Estrutura química do azul de metileno..... 67

Figura 9. Estudo da variação do pH na remoção simultânea do metal divalente (Cu^{2+}), do corante alaranjado de metila (MO) e do corante azul de metileno (MB) da solução

aquosa na presença do 104-HC-DS. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 18 horas e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 69

Figura 10. Difractogramas de raios X dos HDLs obtidos após a remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}), alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) em diferentes valores de pH. $\blacklozenge \text{ CaCO}_3$ 70

Figura 11. Estudo cinético da remoção simultânea do metal divalente (Cu^{2+}) e dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) da solução aquosa na presença do 104-HC-DS. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0..... 71

Figura 12. (A) Isoterma de adsorção da mistura Cu^{2+} , MB e MO. (B) Expansão da região inicial da isoterma da mistura (caixa mostrada na Figura A). (C) Isotermas de adsorção de soluções contendo Cu^{2+} e MO ou Cu^{2+} e MB. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 6 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0. 75

Figura 13. Ilustração da remoção dos corantes da solução contendo a mistura de alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) na presença e ausência do metal divalente (Cu^{2+}) e contendo os adsorventes HC-Cl e 104-HC-DS individualmente ou em mistura. Condições experimentais: dose de HC-Cl e/ou 104-HC-DS de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 6 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0. 77

Figura 14. (A) Desempenho do 104-HC-DS por três ciclos de adsorção/dessorção usando como eluente (A) NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) etanol. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 6 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0. (C) Difractogramas de raios X dos HDLs obtidos após a dessorção dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) pelos eluentes. 79

CAPÍTULO II. Preparo e avaliação da hidrocalumita-óxido de ferro magnético intercalado com dodecil sulfato para remoção dos agroquímicos atrazina e clorpirifós

Figura 1. Difrátogramas de raios-X do 104-HC-DS/Fe-Y, em que Y são as porcentagens de massa de óxido de ferro. ○ 104-HC-DS; ■ Óxido de ferro. 95

Figura 2. Remoção dos agroquímicos ATZ e CPF pelo 104-HC-DS-Fe-Y, onde Y são as porcentagens de massa de ferro. Condições experimentais: tempo de agitação de 7 h, solução no pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 4 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 0,5 g L⁻¹..... 96

Figura 3. Difrátogramas de raios-X do X-HC-DS/Fe-5, em que X são as razões molares de Ca:DS. ○ Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS) em um ângulo de 45°; □ Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS) em um ângulo de 90°; ● Dodecil sulfato de cálcio (CaDS); ◇ Hidrocalumita intercalada com cloreto (HC); + Sinal do aparelho; ◆ Carbonato de cálcio (CaCO₃). 97

Figura 4. Remoção dos agroquímicos ATZ e CPF pelo X-HC-DS/Fe-5, onde X são as razões molares entre Ca:DS. Condições experimentais: tempo de agitação de 7 h, solução no pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 4 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 0,5 g L⁻¹..... 98

Figura 5. Espectro de infravermelho do 103-HC-DS/Fe-5 e dos agroquímicos antes e após a (A) Remoção de ATZ e (B) Remoção de CPF. 99

Figura 6. (A) Espectro Raman do (a) 103-HC-DS, (b) óxido de ferro, (c) 103-HC-DS/Fe-5, (d) CPF, (e) 103-HC-DS/Fe-5 com CPF; (f) 103-HC-DS/Fe-5 com ATZ; (B) Espectro Raman comparativo do 103-HC-DS/Fe-5 e 103-HC-DS/Fe-5 com CPF..... 100

Figura 7. Deconvolução do Espectro Raman do (a) 103-HC-DS/Fe-5, (b) 103-HC-DS/Fe-5 seco, depois de ser mantido em solução aquosa por 7 hs; (c) CPF; (d) 103-HC-DS/Fe-5 com CPF. 101

Figura 8. Efeito do pH na remoção dos agroquímicos ATZ e CPF pelo 103-HC-DS/Fe-5. Condições experimentais: tempo de agitação de 7 h e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 7 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 1,0 g L⁻¹ 103

Figura 9. Cinética de adsorção da remoção de (a) ATZ em diferentes concentrações e (b) CPF em diferentes concentrações. Condições experimentais: solução com pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L ⁻¹ e dose de 7 g L ⁻¹ ; CPF: concentração de 25 mg L ⁻¹ e dose de 1,0 g L ⁻¹	104
Figura 10. Ciclos de adsorção/dessorção dos agroquímicos ATZ e CPF. Condições experimentais: tempo de agitação de 4 h, solução no pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L ⁻¹ e dose de 7 g L ⁻¹ ; CPF: concentração de 25 mg L ⁻¹ e dose de 1,0 g L ⁻¹	114
Figura 11. Adsorção simultânea dos diferentes agroquímicos de água de rio pelos adsorventes (1) HC; (2) 103-HC-DS e (3) 103-HC-DS/Fe-5. (CPF) clorpirifos; (ATZ) Atrazina; (TMT) tiametoxam e (ACM) Acetamiprido. Condições experimentais: concentração dos agroquímicos de 1,0 mg L ⁻¹ , dose de 7,0 g L ⁻¹ , tempo de agitação de 4 h, pH 7 e temperatura 25 °C.....	115

ANEXO A - CAPÍTULO I

Figura A1. Espectro de UV-Vis dos corantes (A) azul de metileno (MB) e (B) alaranjado de metila (MO).	126
Figura A2. Modelos cinéticos da remoção simultânea do metal divalente (Cu ²⁺), alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) da solução aquosa na presença do 104-HC-DS. (A) Pseudo-primeira ordem; (B) Pseudo-segunda ordem e (C) Difusão intrapartícula; (I) Primeira etapa; (II) Segunda etapa; (III) Terceira etapa. O estágio I (<10 minutos) da difusão intrapartícula dos corantes não foi mensurável.	128

ANEXO B - CAPÍTULO II

Figura A1. Curva analítica dos agroquímicos A) atrazina e clorpirifós e B) acetamiprido e tiametoxam por HPLC/UV-vis.	129
---	-----

Figura A2. Estruturas químicas de atrazina, clorpirifós, acetamiprido e tiametoxam.	129
Figura A3. Diferentes doses de 103-HC-DS/Fe-5 para a remoção de Atrazina e Clorpirifós. Condições gerais: Tempo de agitação: 7 h, Temperatura: 25 °C e Solução pH 7; Concentração de atrazina 10 mg L ⁻¹ ; Concentração de clorpirifós 25 mg L ⁻¹	131
Figura A4. Modelos cinéticos da remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) por 103-HC-DS/Fe-5 nas concentrações de 1, 5, 10 e 25 mg L ⁻¹ . (a) Pseudo-primeira ordem; (b) pseudo-segunda ordem; (c) Pseudo-n ordem.....	132
Figura A5. Modelo de difusão intrapartícula da remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) pelo 103-HC-DS/Fe-5 na concentração de 10 mg L ⁻¹ . (I) primeira etapa; (II) segunda etapa; (III) terceira etapa.	133

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I. Processo de remoção simultânea de metais divalentes e corantes aniônicos e catiônicos por reconstrução lamelar com hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}) e corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) de solução aquosa na presença do 104-HC-DS ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)..... 72

Tabela 2. Parâmetros calculados a partir de modelos de isothermas para a adsorção dos corantes de alaranjado de metila (MO) ou azul de metileno (MB) quando na presença de Cu^{2+} em solução..... 76

CAPÍTULO II. Preparo e avaliação da hidrocalumita-óxido de ferro magnético intercalado com dodecil sulfato para remoção dos agroquímicos atrazina e clorpirifós

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção de atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) nas concentrações de 1, 5, 10 e 25 mg L^{-1} . ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)..... 106

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a difusão intrapartícula da adsorção de atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) na concentração de 10 mg L^{-1} . ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)..... 108

Tabela 3. Parâmetros calculados a partir de modelos de isothermas para adsorção de atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF). 110

Tabela 4. Capacidade de remoção de agroquímicos por vários materiais e métodos.. 111

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de atrazina e clorpirifós no HC-DS/Fe. 113

ANEXO A - CAPÍTULO I

Tabela A1. Atribuições dos principais picos do Raman para o alaranjado de metila (MO) e hidrocalumita (HC), antes e depois da adsorção de MO e Cu^{2+} 126

Tabela A2. Atribuições dos principais picos do Raman do azul de metileno (MB) e do dodecil sulfato (DS), antes e após a intercalação na hidrocalumita (HC) e adsorção de MB e Cu^{2+} 127

ANEXO B - CAPÍTULO II

Tabela A1. Composição química em 100 mg dos adsorventes HC, 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5..... 130

Tabela A2. Atribuições dos principais picos para clorpirifós (CPF) antes e após adsorção em hidrocalumita com dodecil sulfato e óxido de ferro (103-HC-DS/Fe-5). 130

Tabela A3. Parâmetros da qualidade da água..... 133

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Corantes	24
2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	25
2.3. Hidróxido duplo lamelar de Ca^{2+} e Al^{3+}	28
2.4. Modificações na hidrocalumita	30
2.5. Agroquímicos.....	32
2.6. Isotermas de adsorção	33
2.6.1. Isoterma de Langmuir	35
2.6.2. Isoterma de Freundlich	36
2.7. Cinéticas de adsorção	36
2.8. Cálculos	37
3. BIBLIOGRAFIA	39
CAPÍTULO I - Processo de remoção simultânea de metais divalentes e corantes aniônicos e catiônicos por reconstrução lamelar com hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato	50
RESUMO	50
RESUMO GRÁFICO	51
1. INTRODUÇÃO	52
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	53
2.1. Material.....	53
2.2. Métodos	54
2.2.1. Preparo do HC-DS.....	54
2.2.2. Caracterização	54
2.2.3. Estudos de remoção	55
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
3.1. Efeito da razão molar	56
3.2. Efeito do metal divalente	63

3.3. Caracterização Raman	65
3.4. Estudo do pH.....	68
3.5. Cinética de adsorção.....	70
3.6. Isotermas de adsorção	73
3.7. Avaliação de remoção	76
3.8. Reuso	77
4. CONCLUSÕES	80
5. BIBLIOGRAFIA	81

CAPÍTULO II - Preparo e avaliação da hidrocalumita-óxido de ferro magnético intercalado com dodecil sulfato para remoção dos agroquímicos atrazina e clorpirifós	88
---	----

RESUMO	88
RESUMO GRÁFICO	89
1. INTRODUÇÃO	90
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	91
2.1. Material.....	91
2.2. Métodos	92
2.2.1. Preparo do óxido de ferro	92
2.2.2. Preparo do HC-DS/Fe.....	92
2.2.3. Caracterização do HC-DS/Fe.....	93
2.2.4. Estudos de adsorção.....	94
2.2.5. Dessorção.....	94
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
3.1. Efeito do óxido de ferro.....	95
3.2. Efeito do dodecil sulfato.....	96
3.3. Caracterização do material	98
3.4. Efeito da dose e pH	102
3.5. Cinética de adsorção.....	103
3.6. Isotermas de adsorção	108
3.7. Estudos termodinâmicos.....	112
3.8. Reuso	113

3.9. Aplicação em água	114
4. CONCLUSÕES	116
5. BIBLIOGRAFIA	117
CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
PERSPECTIVAS FUTURAS	125
ANEXO A – Capítulo I.....	126
ANEXO B – Capítulo II.....	129

1. INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação ambiental, particularmente a das águas, é uma das maiores preocupações da sociedade contemporânea. O aumento populacional e o consequente aumento das atividades industriais e agrícolas vêm contribuindo para o agravamento deste problema ambiental [1].

Nos efluentes das indústrias de tintas e pigmentos, coexistem compostos orgânicos e inorgânicos, como corantes e metais pesados. [2–5] Os corantes atuam em diversos processos industriais, como no tingimento de couro, papel, produção de tintas e plásticos. Apesar da importância, estes processos geram efluentes contendo indesejáveis poluentes que são formados em grande parte pelos próprios corantes utilizados na etapa industrial [6,7]. Alguns corantes e metais pesados apresentam-se recalcitrantes, de elevada toxicidade e com tendência de se acumular nos organismos. [8–11]

Na atividade agrícola estão presentes agroquímicos como herbicidas e pesticidas, os quais podem ser lixiviados para águas subterrâneas ou escoados para águas superficiais, contaminando os recursos hídricos e se tornando um problema ambiental. [12–17] O uso de herbicidas e inseticidas, ajudam no controle de plantas daninhas e insetos, permitindo uma melhora de produção nas plantações de milho, cana-de-açúcar, soja, trigo, feijão, café, entre outros. [18–20] Quando presentes em correntes de água ou reservatórios atuam de maneira negativa, podendo produzir efeitos tóxicos em humanos e microrganismos. [21]

A presença de diversos componentes nos efluentes industriais, bem como a variedade de agroquímicos que podem ser encontrados em águas utilizadas para consumo, tornam inviáveis os tratamentos convencionais de água, não eliminando totalmente a presença destes contaminantes. [18,22,23] Dessa maneira, deve haver uma integração entre os tratamentos de águas atuais com pesquisas de tecnologias avançadas para que se possa atender às normas vigentes para a qualidade das águas [18]. Para um melhor tratamento de uma grande variedade de poluentes, destaca-se a adsorção como uma das técnicas mais promissoras, apresentando-se como um método econômico, de fácil manuseio e altamente eficiente. [3–6,24]

Diversos tipos de materiais porosos, como carvão ativado e zeólitas, têm sido avaliados como potenciais adsorventes de corantes e agroquímicos. Eles destacam-se por representarem uma classe dos ecomateriais voltados para a despoluição e tratamento

de resíduos. Entretanto, a relação custo-eficácia e as dificuldades associadas à regeneração se tornaram uma barreira quanto ao seu futuro na indústria [25,26].

Assim, é crescente a busca por materiais mais eficientes e de baixo custo para atuarem como adsorventes alternativos de corantes e agroquímicos de águas contaminadas. Diante disso, materiais como os organocompósitos têm recebido atenção como um potencial adsorvente e sido alvo de diversos trabalhos já publicados. Muitos destes trabalhos utilizam como base para a construção destes compostos os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que são formados pela junção de hidróxidos de cátions divalentes e trivalentes construídos em camadas bidimensionais de folhas lamelares [15,27,28].

A intercalação de ânions orgânicos como o surfactante dodecil sulfato (DS) nos HDLs de Ca^{2+} e Al^{3+} , também chamado de hidrocalumita (HC), permite alterar as propriedades da região entre as lamelas (região interlamelar), passando de hidrofílico para hidrofóbico [29]. A natureza hidrofóbica e a acessibilidade da região interlamelar dos organocompósitos tornam esses materiais candidatos promissores para a adsorção de agroquímicos da solução. [15,30] Além disso, a incorporação de óxido de ferro no HDL garante a fácil remoção do adsorvente da solução aquosa pela aplicação de um campo magnético, o que reduz os custos e o tempo gasto na recuperação do material adsorvente. [31]

A HC também permite a remoção de cátions divalentes como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} entre outros de solução aquosa. A remoção destes cátions ocorre através de um processo de dissolução seguido de co-precipitação ou processo de reconstrução lamelar. Este processo permite obter um novo HDL que é constituído pelo metal divalente removido e o alumínio inicialmente presente na estrutura da HC. [15] A intercalação de ânions orgânicos como DS na estrutura da HC possibilita, pelo processo de reconstrução lamelar, a remoção simultânea de cátions divalentes e compostos orgânicos da solução.

Desta maneira, os organocompósitos de hidrocalumita (HC) com dodecil sulfato (DS) podem melhorar a capacidade de adsorção de corantes e agroquímicos, possibilitando a descontaminação da água ou a minimização destes contaminantes para os cursos d'água.

Portanto, os objetivos deste trabalho foram investigar o comportamento de adsorção e as possíveis interações envolvidas na remoção de íons Cu^{2+} , corantes iônicos

(MB e MO) e diferentes agroquímicos (ATZ e CPF) pelos organocompósitos HC-DS e HC-DS/Fe. Assim, este trabalho foi dividido em três capítulos. No capítulo 1 foi elaborada uma revisão bibliográfica referente ao conteúdo abordado neste trabalho. No capítulo 2, já publicado no jornal *Colloids and Surfaces A*, 582 (2019), preparou-se o hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio (hidrocalumita, HC), intercalado com o surfactante dodecil sulfato (HC-DS). Este organocompósito foi empregado na remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}), corante catiônico azul de metileno (MB) e do corante aniônico alaranjado de metila (MO) de soluções aquosas. No capítulo 3 preparou-se um organocompósito com propriedades magnéticas constituído de HC-DS impregnado com óxido de ferro (HC-DS/Fe). O HC-DS/Fe foi avaliado na adsorção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) de solução aquosa e aplicado na remoção simultânea de diferentes agroquímicos de água de rio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes

Os corantes são utilizados em diversos processos industriais, como no tingimento de couro, papel, produção de tintas e plásticos. Apesar da importância, estes processos geram efluentes contendo indesejáveis poluentes tóxicos, nocivos à saúde, que são formados em grande parte pelos próprios corantes utilizados no processamento industrial. [6,7] Além de serem potencialmente carcinogênicos, os corantes podem levar a problemas como irritação da pele e sensibilização dos olhos. [32]

O descarte de corantes, mesmo em baixas concentrações, provoca uma forte coloração na água, podendo causar interferência na transmissão de luz para o metabolismo dos processos biológicos presentes no ecossistema, como também ser altamente censurável por razões estéticas. [7]

Dentre os corantes sintéticos utilizados, destaca-se o corante aniônico alaranjado de metila, do inglês Methylene Orange (MO), comumente encontrado em águas residuais provenientes de laboratórios têxteis, de impressão, de papel e de pesquisa, além do corante catiônico azul de metileno, do inglês Methylene Blue (MB), usualmente aplicado no tingimento de madeira, seda, algodão e papel. Após a exposição crônica, MO e MB (Figura 1) podem ocasionar riscos para a saúde em seres humanos, tais como náuseas, vômitos, transpiração excessiva, dispneia e gastrite. [6]

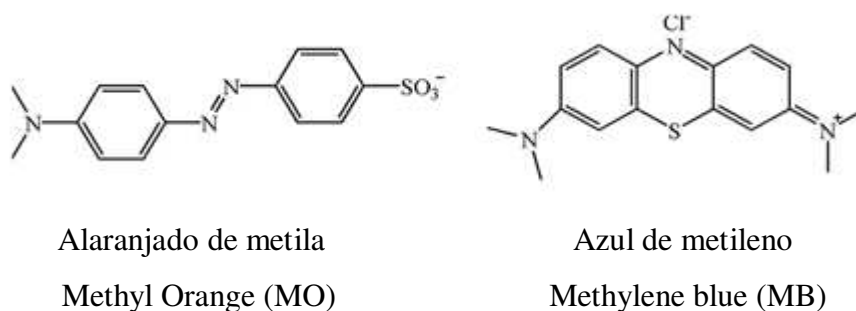


Figura 1. Estruturas químicas dos corantes MO e MB.

Com isso, gera-se a necessidade de minimizar a carga orgânica dos efluentes industriais, instaurando-se exigências por normas e legislações ambientais, que

estabelecem níveis cada vez mais baixos dos parâmetros relacionados aos padrões de lançamentos de efluentes. No Brasil, o CONAMA é responsável por este controle, através da Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. [33] Nessa resolução não se estabelece um padrão de lançamento para os corantes, mas estipula que em águas doces e salinas, os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar visualmente ausentes, ou quando presentes, que estes sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. De acordo com BANAT, et al., (1996), concentrações menores do que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para alguns corantes são suficientes para causar os problemas toxicológicos no meio ambiente.

Devido à grande complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, faz-se necessário o desenvolvimento de tratamentos adicionais, visando principalmente uma diminuição na demanda química de oxigênio (DQO) e cor. [35]

Muitos estudos foram realizados com o intuito de desenvolver métodos de tratamento de baixo custo capazes de reduzir ou eliminar compostos orgânicos, como processos de coagulação/precipitação utilizando cloreto férrico, [36] degradação fotocatalítica, [37,38] oxidação biológica por nitrificação e desnitrificação, [39] uso de membranas, [40] enzimas, [41] eletrocoagulação e oxidação, [42,43] além de processos adsortivos. [6,10,44,45]

2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) são formados por um grupo de minerais de argila, representados por $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{\frac{x}{n}} \cdot mH_2O$ onde M^{2+} é o cátion bivalente e M^{3+} é o cátion trivalente, e ocupam uma posição na parte central de octaedros formados por grupos de hidroxilas que compartilham sua borda com outros octaedros possibilitando a construção de folhas lamelares finitas (Figura 2), A^{n-} é o ânion a ser intercalado na estrutura e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ possuindo, geralmente, um valor oscilando entre 0,17 e 0,33. [28]

Os HDLs em sua maioria podem ser representados por estruturas octaédricas (número de coordenação 6), nas quais estão presentes diferentes cátions, tanto divalentes como trivalentes. Na estrutura octaédrica, os cátions divalentes possuem

valores próximos ao raio iônico do Mg^{2+} (0,72 Å) como Zn^{2+} (0,74 Å), Co^{2+} (0,74 Å), Ni^{2+} (0,69 Å) e Cu^{2+} (0,73 Å) e os cátions trivalentes valores próximos ao raio iônico do Al^{3+} (0,54 Å) como Cr^{3+} (0,62 Å), Fe^{3+} (0,65 Å) e Mn^{3+} (0,65 Å), correspondendo, assim, a uma substituição isomórfica (de tamanho semelhante) sem a distorção substancial da estrutura. [43,46]

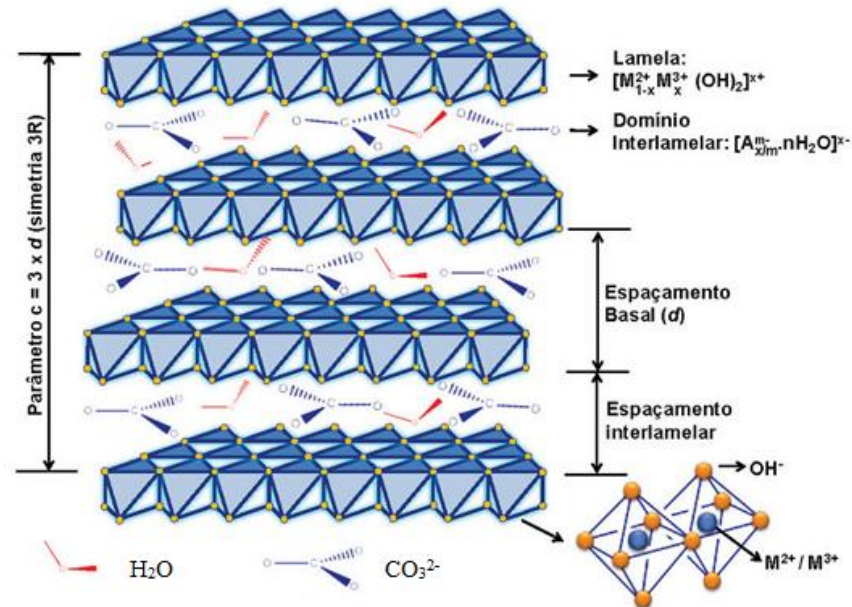


Figura 2. Representação esquemática detalhada da estrutura de um HDL romboédrico (3R). [47]

A síntese dos HDLs pode ser realizada por métodos diretos, que envolvem a síntese direta da estrutura lamelar ou por métodos indiretos que incluem as sínteses que utilizam o HDL como precursor. Destacam-se as rotas mais frequentemente utilizadas: [48,49]

- *Coprecipitação*: que consiste na adição lenta de uma solução dos cátions metálicos ($\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$) a uma solução de pH elevado contendo o ânion a ser intercalado;
- *Hidrólise da uréia*: semelhante à coprecipitação, a uréia possui uma taxa de hidrólise que pode ser facilmente controlada tornando-a um agente atraente para precipitar vários íons de metais como hidróxidos ou sais insolúveis quando na presença de um ânion adequado.

- *Troca aniônica*: útil quando o método de coprecipitação é inaplicável, como na instabilidade de alguns ânions na solução alcalina. O HDL contendo os ânions inorgânicos como cloreto ou nitrato realiza uma troca destes pelo ânion a ser intercalado;
- *Reconstrução*: envolve a calcinação de HDLs a fim de remover a região interlamelar, ou seja, remover água e ânions que rodeiam a estrutura da lamela originando óxidos de metais mistos. Estes óxidos, quando em meio aquoso, são reestruturados através do efeito de memória, onde moléculas de água reorganizam as lamelas do HDL intercalando em seu domínio interlamelar o ânion de interesse.

Os HDL's destacam-se por possuírem valores de área superficial específica variando de 20 a 120 m² g⁻¹ representando uma classe de ecomateriais voltadas para despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos em fases sólidas. [25,50] Exibem propriedades úteis para serem utilizados na descontaminação de efluentes industriais, além de serem úteis para o desenho de novos compostos para processos tecnológicos avançados. [51]

De acordo com OMWOMA, S. et al., (2014), a remoção de compostos aniônicos pode ocorrer por diferentes mecanismos nas lamelas formadas pelos óxidos dos cátions bivalentes e trivalentes, podendo ser por ligação de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas, no qual se utiliza as moléculas de água presentes superficialmente nas estruturas lamelares ou do grupo hidroxila que recobre a superfície das lamelas.

Compostos catiônicos também podem ser removidos por HDL's por diferentes mecanismos, como complexação com os grupos OH da estrutura do HDL, por troca isomórfica substituindo o M²⁺ do HDL pelo cátion da solução, ou pelo processo de reconstrução lamelar, onde a dissolução do HDL provoca uma nova coprecipitação do cátion a ser removido da solução. Para este último mecanismo, pode-se destacar o HDL de Ca²⁺ e Al³⁺, também chamado de hidrocalumita (HC), o qual possui uma alta capacidade de remoção para cátions divalentes (M²⁺), como Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺. O processo de remoção envolve a dissolução da estrutura da hidrocalumita, com posterior reconstrução da estrutura lamelar formado pelo metal M²⁺ que se encontra em solução, e o Al³⁺ liberado da HC. [53–56]

Similar a outros HDL's, a hidrocalumita possui uma propriedade de superfície ajustável, capaz de intercalar diversos compostos em sua estrutura, tornando-se um molde capaz de alterar sua morfologia e sua propriedade superficial, como a mudança de hidrofílico para hidrofóbico com a intercalação de surfactantes. [27]

2.3. Hidróxido duplo lamelar de Ca^{2+} e Al^{3+}

Os compostos lamelares contendo Ca^{2+} e Al^{3+} , muito encontrados nos resíduos de indústrias de cimento, possibilitam remover tanto ânions como cátions, por meio da dissolução seguida de precipitação, apresentando um grande potencial no tratamento de efluentes contendo íons metálicos. [54,57]

O processo de hidratação do cimento conduz à precipitação de vários compostos hidratados de alumínio e cálcio com variadas fases cristalográficas, originando um grupo denominado de fases AFm (abreviação de fases de aluminato de cálcio hidratado), que por sua vez, é um subgrupo da vasta família dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), apresentando estruturas em camadas compostas de lamelas principais carregadas positivamente e regiões intercalares carregadas negativamente. [58,59] Um nome muito usual para estes compostos é o sal de Friedel (Friedel salt's) que foi dado em homenagem a Friedel, que em 1897 estudou a reatividade da cal com cloreto de alumínio, obtendo um material na seguinte composição: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. [60]

Em particular, o sal de Friedel é um importante e estável produto gerado na hidratação do cimento/concreto com água do mar ou determinados agentes químicos. Este material pode ser obtido de maneira fácil e barata através da hidratação simples entre a pasta de cimento e uma solução salina, mas também pode ser sintetizado usando sais de cálcio e alumínio. [61]

A hidrocalumita em geral, é formada por cátions Ca^{2+} junto de cátions trivalentes (M^{3+}) e pode ser descrita por uma fórmula geral $[\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2]^+[(x/n\text{A}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}]^-$, onde M é o metal trivalente, x é a razão molar $\text{M}^{3+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{M}^{3+})$, A é o ânion interlamelar e n a carga do ânion. A hidrocalumita possui uma estrutura lamelar bidimensionalmente organizada, com uma razão molar (x) variando de 0,17 a 0,33 e comumente encontrada na indústria de cimento intercalada por íons cloreto (Cl^-). No entanto, a hidrocalumita apresenta uma forte distinção das demais estruturas lamelares,

devido ao grande tamanho relativo do Ca^{2+} ($\sim 1,10 \text{ \AA}$) na estrutura octaédrica da lamela se comparado ao do Al^{3+} ($\sim 0,54 \text{ \AA}$). Esta grande diferença no tamanho iônico, proporciona maior instabilidade da estrutura lamelar quando em meio aquoso, ocasionando em uma conformação e distribuição diferente na estrutura do material. [56,62]

Na Figura 3, se encontra a estrutura lamelar característica para a hidrocalumita. Na lamela (Figura 3-a) o íon Ca^{2+} (região escura) se encontra sob a forma de um decaedro hepta-coordenado, enquanto que o Al^{3+} (região clara) se encontra como um octaedro hexa-coordenado. A sétima coordenação nos átomos de Ca^{2+} é realizada por moléculas de água, posicionadas acima ou abaixo da lamela (Figura 3-b), ocupando determinadas posições ordenadas, que produz um ambiente estrutural aniônico bem definido. [63–65]

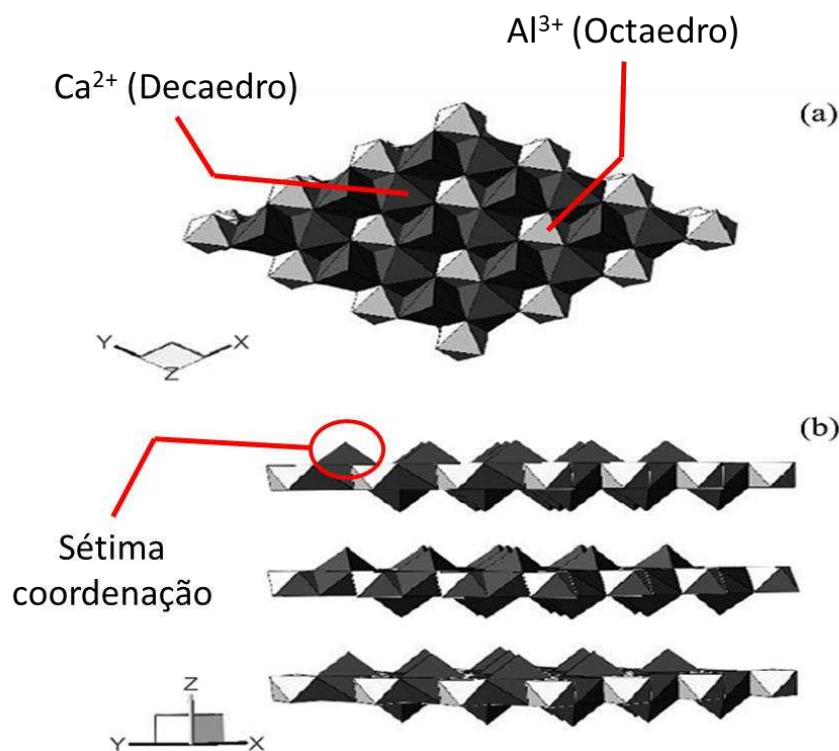
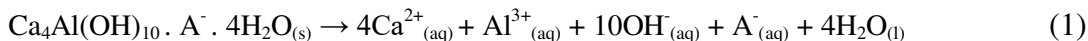


Figura 3. Estrutura adaptada da hidrocalumita. (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura: decaedros. [64]

A reatividade da hidrocalumita para a remoção de metais divalentes, pode ser mostrada por meio de mecanismos descritos em duas etapas, como apresentado na Figura 4. [56,66,67]

Na primeira etapa, a hidrocalumita é adicionada na solução aquosa, o HDL que se encontra como precipitado se dissolve liberando seus componentes para a solução, conforme mostrado na equação 1.



Na segunda etapa, o alumínio coprecipita com o íon metálico divalente (M^{2+}) promovendo a formação de uma nova estrutura lamelar, conforme é mostrado na equação 2.

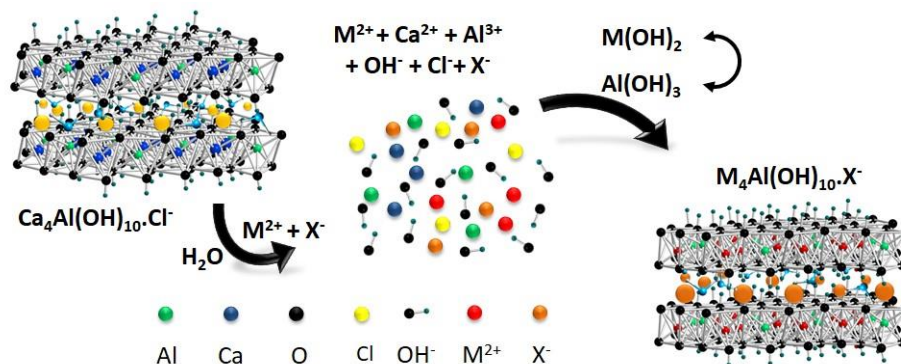
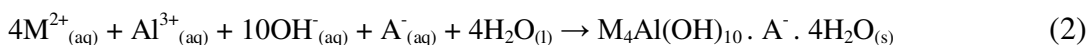


Figura 4. Uso da hidrocalumita na remoção dos cátions metálicos divalentes da solução aquosa por meio do processo de reconstrução lamelar. [56]

O HDL MAI formado pelo processo de reconstrução lamelar possibilita uma melhora na eficiência da remoção simultânea de outros compostos da solução, como, por exemplo, os ânions cromato (que apresenta Cr(VI)) ou fosfato, quando na presença de cátions divalentes. [56]

2.4. Modificações na hidrocalumita

Aliada ao processo de reconstrução lamelar proporcionado pelo HDL contendo Ca^{2+} e Al^{3+} (HC), está a modificação das propriedades superficiais deste material. Os tensoativos aniônicos, como o dodecil sulfato (DS) podem ser incorporados ao HDL possibilitando a construção dos chamados organocompósitos. [55] O DS quando

incorporado ao HDL (Figura 5), aumenta o espaço na região interlamelar, alterando as propriedades superficiais da região interlamelar, indo de hidrofílica para hidrofóbica. A natureza hidrofóbica e a acessibilidade da região interlamelar dos organocompósitos torna esses materiais candidatos promissores para a adsorção de compostos orgânicos. [15,30]

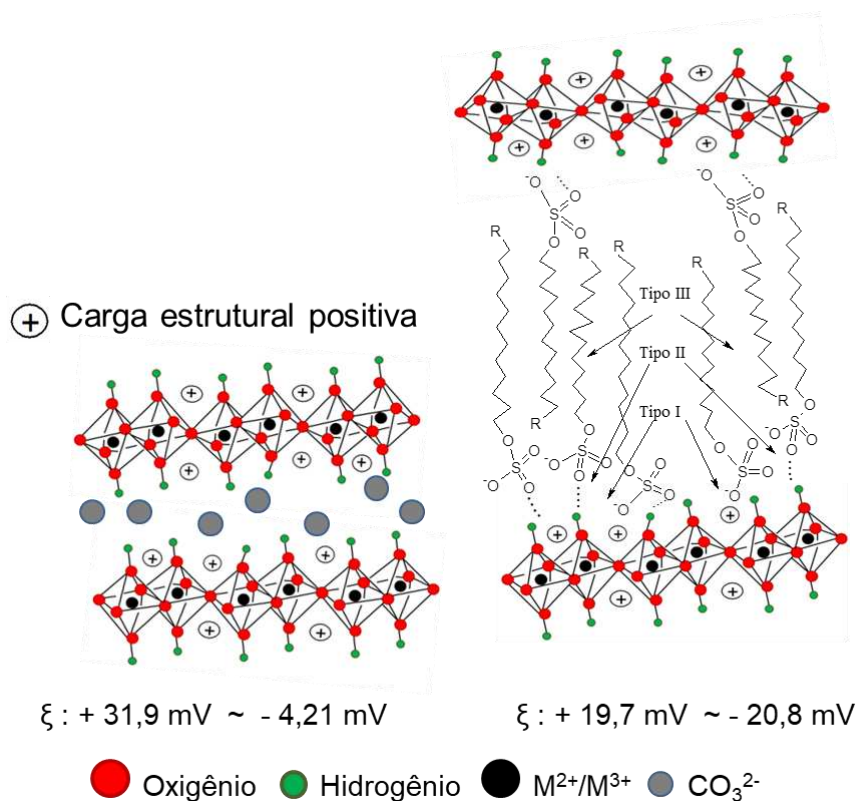


Figura 5. Esquema adaptado da estrutura de um HDL incorporado com carbonato (CO_3^{2-}) e incorporado por dodecil sulfato na região interlamelar. Tipo I: Força eletrostática entre cargas positivas da superfície do HDL e cargas negativas do grupo sulfato aniônico; Tipo II: Interação da ligação de hidrogênio entre os grupos sulfato e hidroxila na superfície do HDL; Tipo III: Interações hidrofóbicas entre os grupos CH_2 do surfactante DS. [29]

Compostos lamelares que possuem um surfactante intercalado em sua estrutura demonstraram ser capazes de remover corantes catiônicos como o azul de metileno [29] e compostos aromáticos como o naftaleno. [68] Compostos orgânicos como agroquímicos também podem ser adsorvidos por materiais modificados por surfactantes, como na remoção de imidacloprido por bentonitas (mineral) modificadas

com cetiltrimetilamônio, [15] remoção de atrazina por carbono ativado modificado com dodecilbenzeno sulfonato, [69] imazaquim e atrazina por montmorillonita (mineral) modificada com dodeciltrimetilamônio, [70] atrazina por beidellite (mineral) modificada octadecil trimetilamônio, [71] entre outros.

2.5. Agroquímicos

Os inseticidas e herbicidas são agroquímicos muito utilizados para o controle de pragas nos sistemas de produção agrícola. O crescente uso destes agroquímicos os tornam potenciais contaminantes dos recursos hídricos e uma preocupação ambiental primária. O agroquímico possui a capacidade de migrar da área de aplicação pretendida para as correntes de água ou reservatórios, influenciado principalmente pelas propriedades químicas específicas, como ligação ao solo, sua pressão de vapor, sua solubilidade em água e sua resistência à degradação. [13,14]

Segundo o Ministério da Saúde (2016), inúmeros agroquímicos são comumente utilizados no Brasil e no mundo, destacando-se o glifosato, a atrazina, acefato, metomil, clorpirifós, entre outros. A atrazina (Figura 6) é um herbicida amplamente usado em plantações de milho e cana-de-açúcar, e o herbicida da classe das triazinas mais utilizado no mundo. [18] A atrazina é considerada uma base fraca ($pK_a = 1,7$), com solubilidade na água de 32 mg L^{-1} . [73] Possui uma meia vida de hidrólise de 30 dias e baixa taxa de biodegradação em água, além disso, sua presença pode provocar efeitos tóxicos em humanos e microrganismos [21]. Já o clorpirifós (Figura 6) está registrado para o controle de diversos insetos, que atacam diversas culturas como milho, soja, trigo, sorgo, feijão, café entre outros. [20] Por ser um inseticida organofosforado, possui elevada lipossolubilidade, apresentando baixa solubilidade em água ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$) e alta taxa de bioacumulação. [20,73] O CPF pode provocar efeitos tóxicos ao ser absorvido pelo organismo, pois atua no sistema nervoso causando náuseas, tonturas e confusão, e em exposições muito altas, paralisia respiratória e morte. [74]

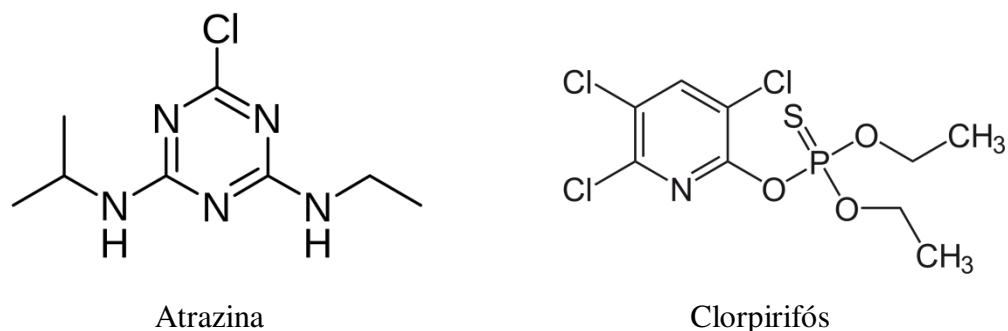


Figura 6. Estruturas químicas da atrazina e clorpirifós.

No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Portaria 2.914/2011 estabeleceu valores máximos permitidos em águas para a atrazina e o clorpirifós, sendo os valores de 2 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para cumprir estas exigências ambientais e a preservação da qualidade da água, torna-se essencial o tratamento de águas contaminadas por estes agroquímicos antes de seu uso. Dos diversos trabalhos relatados na literatura[13,15,26,69–71], o processo de adsorção apresenta-se altamente viável para ser utilizado na remoção de diferentes agroquímicos do meio aquoso.

2.6. Isotermas de adsorção

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida, em que se encontra o analito de interesse (adsorvato) com uma fase rígida (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente. [76] A adsorção é um fenômeno espontâneo e pode 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. Deste modo, em um sistema adsorvato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética é importante para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema. [77]

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. [78]

As curvas referentes às isotermas de adsorção pode ter várias formas, como isoterma tipo C, L, H, S, entre outros, conforme ilustrado na Figura 7. [79–81]

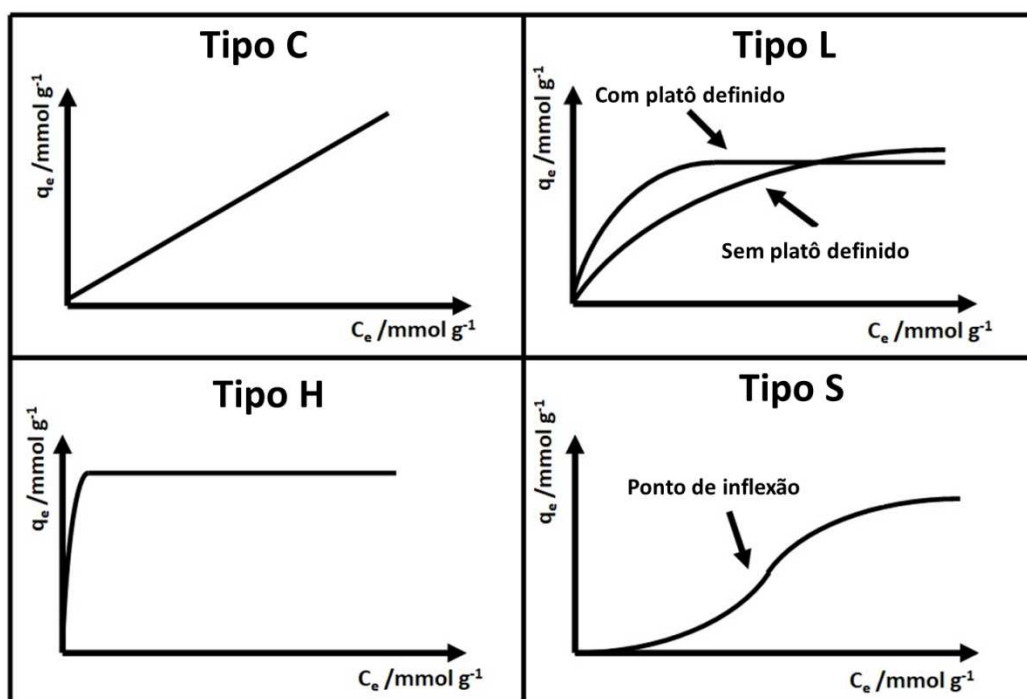


Figura 7. Tipos de isotermas de adsorção. q_e é a quantidade adsorvida (mmol g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio (mmol L^{-1}).

A forma da isoterma obtida é indicativa dos 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 proposta para indicar que a afinidade do adsorvato pelo adsorvente permanece constante e que o número de sítios de adsorção é ilimitado. As isotermas do tipo L são as isotermas mais obtidas e indicam que a proporção de adsorvato no adsorvente aumenta mais lentamente à medida que a quantidade de material adsorvido aumenta. Este tipo de isoterma é comumente

representado pelas equações de Langmuir e Freudlich. Pela equação de Langmuir encontra-se uma isoterma com um platô definido, ou um valor de capacidade máxima de adsorção. Pela equação de Freudlich não é observado um platô de adsorção na isoterma, ou seja, a adsorção prossegue de maneira infinita não apresentando uma capacidade máxima de adsorção. [82] As isotermas do tipo H apresenta uma inclinação inicial muito alta, exibindo às vezes uma alta afinidade pelo sólido, atingindo-se rapidamente um platô de saturação, ou uma capacidade máxima de adsorção. [81] Uma situação mais complexa é representada pela isoterma do tipo S. Este tipo de isoterma geralmente aparece 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. [79–81]

2.6.1. Isoterma de Langmuir

O modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação 3. [78,83]

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

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

2.6.2. 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. [78,84] A isoterma de Freundlich está representada na equação 4.

$$q_e = k_F C_e^n \quad (4)$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e (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 adsorptivo.

2.7. Cinéticas de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro importante na adsorção, pois este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato. [82]

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-n ordem, representados pelas equações 5, 6 e 7, respectivamente.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (6)$$

$$q_t = q_e - [q_e^{(1-n)} + (n-1)k_n t]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (7)$$

onde q_t e q_e (mg g^{-1}) são quantidades adsorvidas de analito por unidade de massa em um tempo t e em equilíbrio, respectivamente; k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_n ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

¹⁾ são as constantes de velocidade da pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-n ordem de adsorção, respectivamente; n é a ordem cinética de adsorção. [3,29,85,86]

Basicamente, o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente); 2) difusão para o interior da estrutura da partícula, ou adsorção gradual para os sítios de adsorção; 3) diminuição na taxa de adsorção, aproximando-se de um equilíbrio ou saturação do adsorvente. [45,85,87,88]

A velocidade de adsorção seria determinada em função da etapa mais lenta que governa todo o processo de adsorção. Em geral, a adsorção superficial é facilitada pela agitação da solução e é relativamente rápida se comparada com os outros dois processos. Na terceira etapa o adsorvente se encontra próximo da saturação, e a quantidade adsorvida durante esta etapa é muito pequena. Assim, a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente. [76] Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris, representado pela equação 8. [29,45,82]

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (8)$$

onde q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente em um tempo t e em equilíbrio, respectivamente; k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) é a constante de difusão intrapartícula e C a espessura da camada limite da adsorção. [3,29,85]

2.8. Cálculos

Ao longo deste trabalho foram utilizadas equações para determinar a quantidade e porcentagem dos analitos removidos da solução.

A quantidade removida (C_M) em mg L^{-1} do cobre, corantes e agroquímicos foi calculada pela diferença entre a concentração inicial da solução (C_o) e a concentração da solução de equilíbrio (C_{eq}) obtida após os testes de remoção, através da equação 9.

$$C_M = C_o - C_{eq} \quad (9)$$

A porcentagem de remoção (%R) e a capacidade de remoção (Q) em mg g⁻¹ foi calculada segundo as equações 10 e 11, respectivamente.

$$\%R = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \times 100 \quad (10)$$

$$Q = \frac{C_o - C_{eq}}{d} \quad (11)$$

onde, C_o é a concentração inicial (mg L⁻¹), C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹) e d é a dose do adsorvente utilizado (g L⁻¹).

Para a porcentagem (%L) de cálcio e alumínio livre em solução (aquoso) foi utilizada a equação 12.

$$\%L = \frac{C_e}{\frac{T}{100} \times dx \times 1000} \times 100 \quad (12)$$

onde C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹) e T é o teor (%m/m) do metal no adsorvente com base nos valores encontrados durante a determinação da razão molar dos metais constituintes dos compósitos e d é a dose do adsorvente utilizado (g L⁻¹).

Neste trabalho foram utilizados os ângulos 2θ presentes nos difratogramas de raio-X para o cálculo de distância da rede cristalina dos materiais obtidos. Para os cálculos das distâncias interplanares foi utilizada a equação conhecida como lei de Bragg (equação 13).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (13)$$

onde n é um número inteiro (ordem de difração); λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54056); d, a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência do raio-X medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos (valor obtido no difratograma de raio-X).

3. BIBLIOGRAFIA

- [1] E.R.L. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, E.S. Leal, Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados, *Quim. Nova*. 27 (2004) 441–446. doi:10.1590/S0100-40422004000300014.
- [2] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, EDTA-Cross-Linked β -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10570–10580. doi:10.1021/acs.est.5b02227.
- [3] M. Visa, A.M. Chelaru, Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment, *Appl. Surf. Sci.* 303 (2014) 14–22. doi:10.1016/j.apsusc.2014.02.025.
- [4] V. Hernández-Montoya, M.A. Pérez-Cruz, D.I. Mendoza-Castillo, M.R. Moreno-Virgen, A. Bonilla-Petriciolet, Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *J. Environ. Manage.* 116 (2013) 213–221. doi:10.1016/j.jenvman.2012.12.010.
- [5] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, M. Kostoglou, On the simultaneous adsorption of a reactive dye and hexavalent chromium from aqueous solutions onto grafted chitosan, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 432–441. doi:10.1016/j.jcis.2013.05.052.
- [6] T. Shen, J. Luo, S. Zhang, X. Luo, Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks with different mineralizing agents for adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1372–1383. doi:10.1016/j.jece.2014.12.006.
- [7] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [8] X. Wang, P. Wu, Z. Huang, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 95–103. doi:10.1016/j.clay.2014.03.016.

- [9] B. Debelius, J.M. Forja, L.M. Lubián, Toxicity of copper, nickel and zinc to *Synechococcus* populations from the Strait of Gibraltar, *J. Mar. Syst.* 88 (2011) 113–119. doi:10.1016/j.jmarsys.2011.02.009.
- [10] S.E. Moradi, Microwave assisted preparation of sodium dodecyl sulphate (SDS) modified ordered nanoporous carbon and its adsorption for MB dye, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 208–215. doi:10.1016/j.jiec.2013.04.005.
- [11] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.R. Lim, S.H. Woo, Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core-shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 4402–4409. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.117.
- [12] A.C.A. Ribeiro, E.F.G. De Carvalho, R.S.S. Amorim, C. Lourencetti, Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida, *Quim. Nova.* 36 (2013) 284–290. doi:10.1590/S0100-40422013000200015.
- [13] C.Y. Jeong, H.M. Selim, Adsorption-desorption kinetics of imidacloprid in soils: Influence of phosphate, *Soil Sci.* 176 (2011) 582–588. doi:10.1097/SS.0b013e318231af58.
- [14] A.J. Dos Santos Neto, M.E.P.B. De Siqueira, Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase gasosa: Avaliação da contaminação do reservatório de furnas (MG-Brasil), *Quim. Nova.* 28 (2005) 747–750. doi:10.1590/S0100-40422005000500002.
- [15] S.K. Jain, N.A. Shakil, A. Dutta, J. Kumar, M.K. Saini, Sorption kinetics and isotherm modelling of imidacloprid on bentonite and organobentonites, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 52 (2017) 326–337. doi:10.1080/03601234.2017.1281653.
- [16] J. Fenoll, N. Vela, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil, *Sci. Total Environ.* 493 (2014) 124–132. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.098.

- [17] A.E. Jacomini, P.S. Bonato, W.E.P. Avelar, HPLC method for the analysis of atrazine in freshwater bivalves, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 26 (2003) 1885–1894. doi:10.1081/JLC-120021757.
- [18] T.S. Souza, H.G. Zanin, A. Peterlevitz, V. Baranauskas, G.A. da Silva, C. Reis, E.L. Reis, R.F. Teófilo, MCR-ALS APPLIED TO THE QUANTITATIVE MONITORING OF THE ELECTRODEGRADATION PROCESS OF ATRAZINE USING UV SPECTRA: COMPARATIVE RESULTS WITH HPLC-DAD AS A REFERENCE METHOD, *Quim. Nova.* 39 (2016) 137–145. doi:10.5935/0100-4042.20160006.
- [19] J.C. DENG, X. JIANG, X. LU, G.F. YU, F. Wang, B. ZHANG, Atrazine Adsorption Behavior on a Fluvo-Aquic Soil as Influenced by Contact Periods, *Pedosphere.* 17 (2007) 786–791. doi:10.1016/S1002-0160(07)60094-0.
- [20] M.F. Pena, E.H. Amaral, E. Von Sperling, I. Cruz, Método Para Determinação De Resíduos De Clorpirifós Em Alface Por Cromatografia a Líquido De Alta Eficiência, *Pestic. Rev. Ecotoxicologia e Meio Ambient.* 10 (2003) 37–44. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/387512>.
- [21] C.D. Nwani, W.S. Lakra, N.S. Nagpure, R. Kumar, B. Kushwaha, S. Kumar, Toxicity of the herbicide atrazine: Effects on lipid peroxidation and activities of antioxidant enzymes in the freshwater fish *Channa Punctatus* (Bloch), *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 7 (2010) 3298–3312. doi:10.3390/ijerph7083298.
- [22] R. Tovar-Gómez, D.A. Rivera-Ramírez, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, C.J. Durán-Valle, M.A. Montes-Morán, Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 290–300. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.015.
- [23] J. Huang, L. Peng, G. Zeng, X. Li, Y. Zhao, L. Liu, F. Li, Q. Chai, Evaluation of micellar enhanced ultrafiltration for removing methylene blue and cadmium ion simultaneously with mixed surfactants, *Sep. Purif. Technol.* 125 (2014) 83–89. doi:10.1016/j.seppur.2014.01.020.
- [24] J.H. Deng, X.R. Zhang, G.M. Zeng, J.L. Gong, Q.Y. Niu, J. Liang, Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene

- oxide nanocomposite as an adsorbent, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 189–200. doi:10.1016/j.cej.2013.04.045.
- [25] O.P. Ferreira, O.L. Alves, J.D.S. Macedo, I.D.F. Gimenez, L.S. Barreto, *Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental*, *Quim. Nova.* 30 (2007) 464–467. doi:10.1590/S0100-40422007000200039.
- [26] A. Mandal, N. Singh, Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of *Eucalyptus tereticornis* L., *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 51 (2016) 192–203. doi:10.1080/03601234.2015.1108817.
- [27] K. Dutta, A. Pramanik, Synthesis of a novel cone-shaped CaAl-layered double hydroxide (LDH): its potential use as a reversible oil sorbent, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6427. doi:10.1039/c3cc42260g.
- [28] F.L. Theiss, S.J. Couperthwaite, G.A. Ayoko, R.L. Frost, A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* 417 (2014) 356–368. doi:10.1016/j.jcis.2013.11.040.
- [29] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L.A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 88–97. doi:10.1016/j.cej.2014.05.094.
- [30] F. Bruna, R. Celis, M. Real, J. Cornejo, Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems, *J. Hazard. Mater.* 225–226 (2012) 74–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.064.
- [31] J.O. Marques Neto, C.R. Bellato, C.H.F. De Souza, R.C. Da Silva, P.A. Rocha, Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO_2 nanocomposites, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 2301–2312. doi:10.21577/0103-5053.20170081.
- [32] F.I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, Hybrid treatment systems for dye wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37 (2007) 315–377.

- doi:10.1080/10643380601174723.
- [33] CONAMA, Resolução CONAMA 430/2011, Diário Of. Da União. (2011) 9. doi:10.1073/pnas.0703993104.
- [34] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review, *Bioresour. Technol.* 58 (1996) 217–227. doi:10.1016/S0960-8524(96)00113-7.
- [35] T. Fonseca, *Procesos oxidativos evancados para tratamento de efluentes de industria de celulose kraft branqueada*, Ufv. (2008). <http://orton.catie.ac.cr/repdoc/A2242E/A2242E.PDF>.
- [36] S. Golbaz, A.J. Jafari, M. Rafiee, R.R. Kalantary, Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory, *Chem. Eng. J.* 253 (2014) 251–257. doi:10.1016/j.cej.2014.05.074.
- [37] A.A. Dougna, B. Gombert, T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, S.O.B. Boukari, N.K.V. Leitner, L.M. Bawa, Photocatalytic removal of phenol using titanium dioxide deposited on different substrates: Effect of inorganic oxidants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 305 (2015) 67–77. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.02.012.
- [38] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, J.L. Milagres, L.G. Moura, A.H. Munteer, M.F. De Almeida, Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, *J. Environ. Manage.* 156 (2015) 225–235. doi:10.1016/j.jenvman.2015.03.051.
- [39] C. Feng, L. Huang, H. Yu, X. Yi, C. Wei, Simultaneous phenol removal, nitrification and denitrification using microbial fuel cell technology, *Water Res.* 76 (2015) 160–170. doi:10.1016/j.watres.2015.03.001.
- [40] M. Hemmati, N. Nazari, A. Hemmati, S. Shirazian, Phenol removal from wastewater by means of nanoporous membrane contactors, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 1410–1416. doi:10.1016/j.jiec.2014.06.015.
- [41] E. Kalaiarasan, T. Palvannan, Removal of phenols from acidic environment by

- horseradish peroxidase (HRP): Aqueous thermostabilization of HRP by polysaccharide additives, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 625–634. doi:10.1016/j.jtice.2013.07.003.
- [42] S. Vasudevan, An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes, *J. Water Process Eng.* 2 (2014) 53–57. doi:10.1016/j.jwpe.2014.05.002.
- [43] H. Akrouf, S. Jellali, L. Bousselmi, Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 110–120. doi:10.1016/j.crci.2014.09.006.
- [44] A. Adak, A. Pal, Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 256–262. doi:10.1016/j.seppur.2005.11.033.
- [45] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 65 (2015) 4–12. doi:10.1016/j.physe.2014.08.006.
- [46] V. Rives, M. Del Arco, C. Martín, Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review, *J. Control. Release.* 169 (2013) 28–39. doi:10.1016/j.jconrel.2013.03.034.
- [47] V.R.R. Cunha, A. Maria, C. Ferreira, D.D.Q. Fundamental, *I. De Química, U.D.S. Paulo, S.P. Sp, Revisão*, 33 (2010) 159–171.
- [48] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368. doi:10.1016/j.watres.2007.10.043.
- [49] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 239–269. doi:10.1016/j.clay.2013.12.002.
- [50] M.Q. Zhao, Q. Zhang, J.Q. Huang, F. Wei, Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides - Properties, synthesis, and

- applications, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 675–694. doi:10.1002/adfm.201102222.
- [51] B. Zümreoglu-Karan, A. Ay, Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials, *Chem. Pap.* 66 (2012) 1–10. doi:10.2478/s11696-011-0100-8.
- [52] S. Omwoma, W. Chen, R. Tsunashima, Y.F. Song, Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications, *Coord. Chem. Rev.* 258–259 (2014) 58–71. doi:10.1016/j.ccr.2013.08.039.
- [53] R. Rojas, Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 254–259. doi:10.1016/j.clay.2013.11.015.
- [54] Q. Liu, Y. Li, J. Zhang, Y. Chi, X. Ruan, J. Liu, G. Qian, Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 33–38. doi:10.1016/j.cej.2011.09.022.
- [55] T. Wang, P. Zhang, D. Wu, M. Sun, Y. Deng, R.L. Frost, Effective removal of zinc (II) from aqueous solutions by tricalcium aluminate (C3A), *J. Colloid Interface Sci.* 443 (2015) 65–71. doi:10.1016/j.jcis.2014.11.046.
- [56] J.L. Milagres, C.R. Bellato, R.S. Vieira, S.O. Ferreira, C. Reis, Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5469–5480. doi:10.1016/j.jece.2017.10.013.
- [57] S. Xu, Z. Chen, B. Zhang, J. Yu, F. Zhang, D.G. Evans, Facile preparation of pure CaAl-layered double hydroxides and their application as a hardening accelerator in concrete, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 881–885. doi:10.1016/j.cej.2009.08.003.
- [58] T. Runčevski, R.E. Dinnebier, O. V. Magdysyuk, H. Pöllmann, Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 68 (2012) 493–500. doi:10.1107/S010876811203042X.
- [59] A. Mesbah, C. Cau-Dit-Coumes, F. Frizon, F. Leroux, J. Ravoux, G. Renaudin, A new investigation of the Cl--CO₃²⁻ substitution in AFm phases, *J. Am. Ceram.*

- Soc. 94 (2011) 1901–1910. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04305.x.
- [60] J.-P. Rapin, G. Renaudin, E. Elkaim, M. Francois, Structural transition of Friedel's salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ studied by synchrotron powder diffraction, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 513–519. doi:10.1016/S0008-8846(01)00716-5.
- [61] Y. Dai, G. Qian, Y. Cao, Y. Chi, Y. Xu, J. Zhou, Q. Liu, Z.P. Xu, S. Qiao, Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1086–1092. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.070.
- [62] P.-H. Chang, Y.-P. Chang, S.-Y. Chen, C.-T. Yu, Y.-P. Chyou, Ca-Rich Ca-Al-Oxide, High-Temperature-Stable Sorbents Prepared from Hydrotalcite Precursors: Synthesis, Characterization, and CO₂ Capture Capacity, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1844–1851. doi:10.1002/cssc.201100357.
- [63] F.P. De Sá, B.N. Cunha, L.M. Nunes, Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃), *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 122–127. doi:10.1016/j.cej.2012.11.024.
- [64] T.H. Kim, I. Heo, S.M. Paek, C.B. Park, A.J. Choi, S.H. Lee, J.H. Choy, J.M. Oh, Layered metal hydroxides containing calcium and their structural analysis, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 1845–1850. doi:10.5012/bkcs.2012.33.6.1845.
- [65] V. Tóth, M. Sipiczki, A. Pallagi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumite-type, *Chem. Pap.* 68 (2014) 633–637. doi:10.2478/s11696-013-0500-z.
- [66] X. Qiu, K. Sasaki, Y. Takaki, T. Hirajima, K. Ideta, J. Miyawaki, Mechanism of boron uptake by hydrocalumite calcined at different temperatures, *J. Hazard. Mater.* 287 (2015) 268–277. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.01.066.
- [67] Q. Guo, J. Tian, Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 121–131. doi:10.1016/j.cej.2013.07.025.
- [68] Y.H. Chuang, C.H. Liu, Y.M. Tzou, J.S. Chang, P.N. Chiang, M.K. Wang,

- Comparison and characterization of chemical surfactants and bio-surfactants intercalated with layered double hydroxides (LDHs) for removing naphthalene from contaminated aqueous solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 170–177. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.06.009.
- [69] X. Wei, Z. Wu, C. Du, Z. Wu, B.C. Ye, G. Cravotto, Enhanced adsorption of atrazine on a coal-based activated carbon modified with sodium dodecyl benzene sulfonate under microwave heating, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 77 (2017) 257–262. doi:10.1016/j.jtice.2017.04.004.
- [70] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 127–132. doi:10.1016/j.jcis.2013.10.024.
- [71] E. Grundgeiger, Y.H. Lim, R.L. Frost, G.A. Ayoko, Y. Xi, Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine, *Appl. Clay Sci.* 105–106 (2015) 252–258. doi:10.1016/j.clay.2015.01.003.
- [72] Brasil, Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos: Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde, 2016. doi:ISBN 978-85-334-2428-9.
- [73] University of Hertfordshire, PPDB: The Pesticide Properties Database, (2019). <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>.
- [74] US EPA, Environmental Protection Agency, in: *Natl. Arch. Rec. Adm.*, 2015: pp. 1–32.
- [75] MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 2.914, (2011) 39–46. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html.
- [76] V.A. SPINELLI, Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulada, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxianions de cromo(VI), molibdênio(VI) e selênio(VI), Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [77] R.S. Vieira, Remoção e Recuperação de Íons Hg (II) Utilizando Quitosana Natural e Reticulada, Diss. Mestr. Em Eng. Química, Univ. Estadual Campinas. (2004).

- [78] Vasques A.R., Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.061.
- [79] European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), Environmental Exposure Assessment of Ionizable Organic Compounds, Tech. Rep. No.123. (2013).
- [80] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 846 (1960) 3973. doi:10.1039/jr9600003973.
- [81] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochemistry*. 22 (2007) 249–275. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [82] R.F. Nascimento, A.C.A. Lima, C.B. Vidal, D.Q. Melo, G.S.C. Raulino, Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, 2014. doi:10.13140/RG.2.1.4340.1041.
- [83] K. V. Kumar, S. Sivanesan, Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 237–244. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.002.
- [84] Z. Aksu, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: Equilibrium and kinetic modelling, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 79–84. doi:10.1016/S1369-703X(00)00098-X.
- [85] J. Zolgharnein, M. Bagtash, T. Shariatmanesh, 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- γ -alumina, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 1016–1028. doi:10.1016/j.saa.2014.08.115.
- [86] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 254–

263. doi:10.1016/j.cej.2016.04.079.
- [87] K.C. Justi, Imobilização de Agentes Complexantes no Biopolímero Quitosana – Equilíbrio de Adsorção de Íons Metálicos em Solução Aquosa, Tese Doutorado Em Química Analítica, Univ. Fed. St. Catarina. (2006).
- [88] Y. Gokce, Z. Aktas, Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 352–359. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.214.

CAPÍTULO I

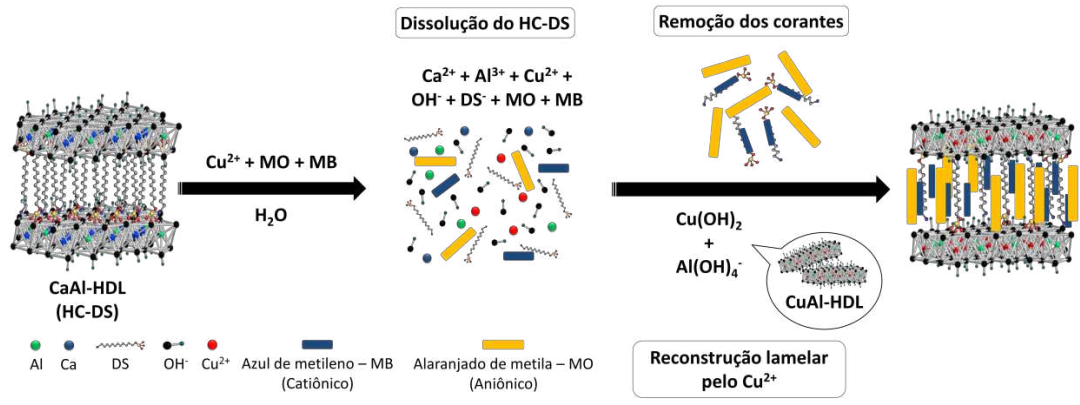
Processo de remoção simultânea de metais divalentes e corantes aniônicos e catiônicos por reconstrução lamelar com hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato

RESUMO

O hidróxido duplo lamelar (HDL) de cálcio e alumínio (HC) intercalado com o dodecil sulfato (DS) foi examinado na remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}) e corantes aniônico (laranja de metila - MO) e catiônico (azul de metileno - MB), como modelo composto em soluções aquosas. O HC-DS foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia Raman, difratometria de raios-X (DRX) e espectrometria de absorção atômica. Foram avaliados os efeitos do tempo de contato, pH, concentração do Cu^{2+} e concentração dos corantes. O 104-HC-DS permitiu a remoção simultânea de $\approx 100\%$ de Cu^{2+} ($0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) por reconstrução lamelar, (formação do HDL de CuAl) com adsorção de 92% de MO ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) e 90% de MB ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) contidos em uma mesma solução. Os resultados obtidos mostraram que o HC-DS tem grande potencial para ser utilizado no tratamento de soluções contendo metais divalentes e/ou corantes.

Palavras-chave: Remoção simultânea, Hidrocalumita, Surfactante, Adsorção, Reconstrução lamelar.

RESUMO GRÁFICO



1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos, como corantes e substâncias inorgânicas, como cobre, níquel ou cobalto, coexistem nos vários grupos industriais, atuando principalmente nas indústrias de tintas e acabamentos têxteis. [1–5] Os corantes e os íons metálicos, quando jogados nos cursos d'água, causam danos ao meio ambiente por serem recalcitrantes, de alta toxicidade e com tendência a se acumular nos organismos. [6–9]

No tratamento para remoção simultânea de íons metálicos e compostos orgânicos da solução aquosa, diferentes métodos podem ser empregados, como técnicas fotocatalíticas [10], processos eletroquímicos com Fenton [11], uso de células fotoeletroquímicas [12] e adsorção [13,14]. Entre os vários métodos abordados, o processo de adsorção é uma das técnicas mais promissoras, apresentando-se como um método econômico, de fácil manuseio e altamente eficiente. [1,2,4,14,15]

Materiais como organocompostos têm recebido atenção como potenciais adsorventes e têm sido alvo de diversos estudos já publicados. [16–19] Muitos desses estudos usam hidróxidos duplos lamelares (HDLs), naturais ou sintéticos, como base para a construção desses organocompósitos.

A Hidrocalumita (HC) é uma classe de HDL, que pode ser descrita pela fórmula geral $[Ca^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, onde x é a razão molar $Al^{3+}/(Ca^{2+} + Al^{3+})$, A é o ânion intercalado, n a carga do ânion e m o número de moléculas de água. Quando adicionado à água, a HC se dissolve, liberando seus componentes Ca^{2+} , $Al(OH)_3$, OH^- e A^- na solução. A hidroxila liberada (OH^-) promove a co-precipitação do metal divalente (M^{2+}) contido na solução, com o alumínio ($Al(OH)_3$) liberado pela hidrocalumita, promovendo a formação de uma nova estrutura em lamelar $[M^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$. Durante a reconstrução dessa nova estrutura lamelar, o ânion pode ser reinserido na estrutura ou trocado por outra solução. [20–22]

Em trabalhos anteriores, nosso grupo de pesquisa utilizou hidrocalumita (HC), de fórmula $[Ca_3Al(OH)_8] \cdot Cl \cdot 4H_2O$ na remoção simultânea de cátions como Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e oxiânions de Cr(VI). O processo de reconstrução lamelar permitiu obter os HDLs CuAl, NiAl ou ZnAl em solução que eram capazes de adsorver oxiânions de Cr(VI). A remoção do metal divalente apresentou a seguinte ordem de preferência $Cu^{2+} \gg Zn^{2+} \approx Ni^{2+}$ a ser trocado pelo Ca^{2+} da hidrocalumita, formando os novos HDLs. [22]

Os HDLs também permitem algumas modificações nas propriedades de sua região interlamelar, como a mudança de hidrofílica para hidrofóbica pela introdução do surfactante dodecil sulfato (DS), que permite a remoção de compostos orgânicos da solução aquosa através da interação com a cadeia carbônica do DS. [18]

Na literatura, há um número limitado de estudos investigando a incorporação do surfactante DS na estrutura lamelar do HC. [23–26] O HC-DS foi estudado até o momento para a remoção de um único componente da solução aquosa, como por exemplo, níquel [27], laranja de metila [28,29], perclorato [30] ou óleo [17].

No entanto, até onde sabemos o HC-DS não foi relatado na literatura para adsorção simultânea de águas contaminadas por mistura de metais divalentes e espécies orgânicas catiônicas e aniônicas. Portanto, os objetivos deste estudo foram (1) sintetizar o composto orgânico com o surfactante dodecil sulfato (DS) intercalado no HC, (2) propor um possível mecanismo de interação entre o metal divalente, as espécies orgânicas catiônicas e aniônicas e o HC-DS e (3) avaliar o desempenho de adsorção do HC-DS quanto à capacidade de remoção simultânea de uma mistura contendo um metal divalente (Cu^{2+}), o corante catiônico azul de metileno (MB) e o corante aniônico alaranjado de metila (MO).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (NaOH, NaCl, CaCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dodecil sulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, Sigma Aldrich) azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Vetec) e alaranjado de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$, Sigma Aldrich)) em água deionizada de alta pureza produzida por um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo do HC-DS

O preparo do HC-DS foi realizado pelo método de co-precipitação, na razão molar de Ca:Al igual a 3:1 e nas relações molares de Ca:DS iguais a 10:0; 10:1; 10:2; 10:4 e 10:6. O adsorvente obtido foi marcado como X-HC-DS, onde X é 100; 101; 102; 104, 106.

Assim, na síntese do 104-HC-DS, foi utilizada uma solução contendo 1,1099 g de CaCl_2 e 0,8048 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diluídos em 100,0 mL de água purificada (Milli-Q, Millipore) e lentamente adicionada por meio de um bomba peristáltica (Gilson®, modelo Minipuls 3) a uma vazão de 1 mL min^{-1} a 300,0 mL de uma solução contendo 1,2000 g de NaOH e 1,1535 g de dodecil sulfato de sódio (SDS) sob agitação. Após esse período, o precipitado formado permaneceu sob agitação por 18 horas em um pote fechado sendo posteriormente filtrado, mantido em estufa a 70°C por 12 horas, macerado e passado por uma peneira de 200 mesh (0,074 mm). O dodecil sulfato de cálcio (CaDS) utilizado no estudo foi sintetizado pela adição de 0,5550 g de CaCl_2 e 2,8837 g de SDS (proporção molar 1:2) em 100 ml de água. Após 30 minutos de agitação, o precipitado formado foi filtrado e seco em estufa a 70°C .

2.2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (Varian 660-IR) na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR. Nas análises de espalhamento Raman, foram utilizados o espectrômetro Renishaw InVia micro Raman, laser de argônio (785,0 nm), laser de hélio-neon (632,8 nm) e laser objetivo de 50x (NA = 0,75), o que corresponde a um ponto de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ em diâmetro e uma resolução espectral de 1 cm^{-1} . Devido ao efeito da fluorescência, as potências utilizadas nas dispersões Raman não excederam 1,6 mW. Na difração de raios-X foram analisadas amostras em pó utilizando o difratômetro D8 DISCOVER (BRUKER) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), variação angular de $1-50^\circ$ (2θ), modo contínuo e em um passo de $0,05^\circ$ por segundo.

A quantificação dos íons Al^{3+} , Ca^{2+} e Cu^{2+} foram realizados usando um espectrômetro de absorção atômica Agilent, modelo Spectra 240FS AA. Os corantes foram analisados em um espectrofotômetro UV-Visível (Agilent 8453), no qual a linearidade ($R^2 = 0,99$) foi obtida nos comprimentos de onda de 665 nm e 464 nm para o azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente (Figura A1 do ANEXO A).

2.2.3. Estudos de remoção

Todos os estudos de adsorção foram realizados em batelada em um banho com temperatura controlada e as experiências foram realizadas em triplicata. Nas experiências, foram utilizadas soluções individuais de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de MB ou MO e a mistura de corante com $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de MB e MO. A avaliação da remoção de cátions divalentes da solução aquosa e sua influência na remoção de corantes catiônicos e/ou aniônicos foram realizadas através do estudo da mistura Cu^{2+} ($0,0 - 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$) em soluções de MO e/ou MB.

Em estudos envolvendo mistura de corantes, foi utilizada uma concentração de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, pois a mistura de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ($175,5 \text{ mg L}^{-1}$) de MB com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ($119,0 \text{ mg L}^{-1}$) de MO, formam um precipitado por atração eletrostática entre o corante catiônico e aniônico. Assim, verificou-se que quando os corantes foram misturados, a concentração de cada corante restante em solução foi de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ($17,5 \text{ mg L}^{-1}$ para MB e $11,9 \text{ mg L}^{-1}$ para MO).

No estudo da razão molar de cálcio: dodecil sulfato (Ca:DS), foram utilizados $10,0 \text{ mL}$ de solução ajustada para pH 4, com dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ do adsorvente. No estudo cinético, $5,0 \text{ mg}$ do adsorvente foram adicionados em 20 mL de solução ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) contendo a mistura MO e MB ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) e Cu^{2+} ($0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) em pH 4,0. Cada amostra foi removida em um determinado momento, como 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Os estudos de isotermas foram realizados utilizando soluções separadas dos corantes MO e MB em concentrações entre $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,500 \text{ mmol L}^{-1}$, na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e com pH ajustado para 4,0. O sistema foi mantido sob agitação constante por um período de 6 horas, a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No processo de reutilização, três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção foram realizados utilizando NaOH 0,01 mol L⁻¹ e etanol como eluentes. No primeiro ciclo, foram adicionados 12,5 mg de 104-HC-DS em 50 mL de solução contendo a mistura MO e MB (0,05 mmol L⁻¹) e Cu²⁺ (0,75 mmol L⁻¹) a pH 4,0 e mantidos sob agitação por 6 h. Neste primeiro ciclo de reutilização, o 104-HC-DS interage com o Cu²⁺ e, pelo processo de reconstrução lamelar, forma-se na solução o HDL de CuAl contendo o DS e os corantes MO e MB. O adsorvente HDL de CuAl saturado com os corantes MO e MB foi separado da solução e colocado em contato com 10 mL de eluente. Após cada ciclo de dessorção, o adsorvente foi lavado com água deionizada para fornecer recondicionamento para o próximo ciclo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da razão molar

Na síntese do 102-HC-DS, a razão molar de Ca:Al foi avaliada para obter a maior porcentagem de remoção dos corantes MO e MB da solução aquosa. A Figura 1 mostra que a proporção de 3:1 ocasionou uma maior remoção de MO e MB. Nos difratogramas da Figura 2, observa-se que na razão molar Ca:Al de 1:1, não houve intercalação de DS na HC, e o padrão cristalográfico da hidrocalumita intercalada com cloreto (HC-Cl) foi mantido, mostrando picos de difração em 7,90 Å (11,20°), 3,92 Å (22,70°) e 3,83 Å (23,20°), correspondentes às reflexões (002), (004) e (010), respectivamente (arquivo JCPDS no. 31-0245). O aumento da razão molar de 1:1 para 3:1 de Ca:Al aumenta a quantidade de DS intercalada na HC, o que pode ser verificado pelo pico 32,72 Å e, conseqüentemente, a redução do pico da HC-Cl em 7,90 Å. Portanto, o DS quando intercalado na HC proporcionou uma boa remoção de ambos os corantes, ou seja, uma remoção de 42,9% de MB e 55,7% de MO. Assim, foi utilizada nos estudos subsequentes a razão molar 3:1 de Ca:Al.

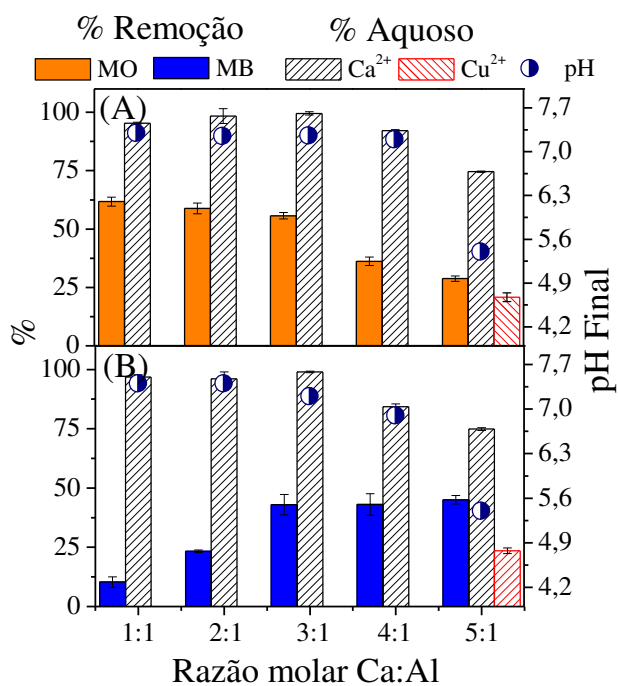


Figura 1. Estudo da razão molar Ca:Al do 102-HC-DS na remoção simultânea de (A) alaranjado de metila (MO) e metal divalente (Cu^{2+}) e (B) azul de metileno (MB) e metal divalente (Cu^{2+}). Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de cobre de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração dos corantes de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 18 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

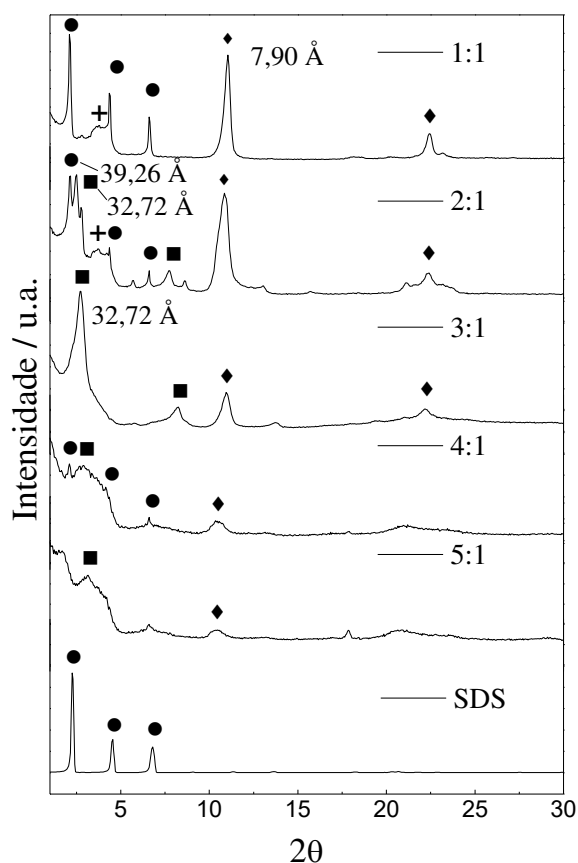


Figura 2. Difratomogramas de raios X do 102-HC-DS em diferentes proporções molares de Ca:Al, isto é, 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 e 5:1. (♦) Hidrocalumita intercalada com cloreto (HC-Cl); (●) Dodecil sulfato de sódio (SDS); (■) Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS); (+) Sinal gerado pelo dispositivo.

Os organocompósitos de HC-DS foram sintetizados em diferentes proporções molares de cálcio: dodecil sulfato (Ca: DS) e analisados por difração de raios-X (Figura 3). Para o 102-HC-DS observa-se a formação de um pico de 32,72 Å correspondente à reflexão (002) do HDL intercalado com DS. Para o 104-HC-DS, o aumento da concentração de DS causa a formação de um pico com distância de 25,24 Å. Segundo KOPKA, et al. (1988) e MEYN et al. (1990), [31,32] os surfactantes estão dispostos na região interlamelar com o grupo sulfato distribuído preferencialmente por todo o comprimento da lamela e com as cadeias de carbono orientadas perpendicularmente umas às outras, formando filmes mono ou bi lamelares. Usando o espaçamento da linha de base (d_L) da HC obtido a partir da reflexão 001, e o tamanho do surfactante inserido

na região interlamelar, a orientação e a disposição do surfactante na estrutura podem ser determinadas. O valor de 25,24 Å do 104-HC-DS refere-se possivelmente à formação de uma estrutura lamelar com uma monocamada do surfactante em uma orientação de 90° em relação ao plano da HC. O valor de 32,72 Å do 102-HC-DS, no entanto, fornece possivelmente uma bicamada de surfactante distribuída em uma orientação de 40° em relação ao plano da HC [31,32]. O excesso de DS na solução como no 106-HC-DS faz com que parte do surfactante permaneça como dodecil sulfato de sódio (SDS) com distâncias de 39,26 Å (2,25°), 19,51 Å (4,55°) e 13,02 Å (6,80°) e outra parte como dodecil sulfato de cálcio (CaDS) com distâncias de 30,46 Å (2,90°), 15,11 Å (5,85°) e 10,05 Å (8,80°).

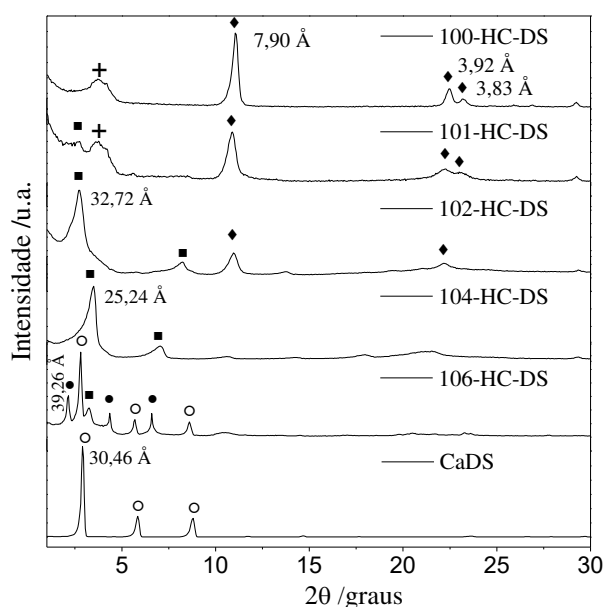


Figura 3. Difratogramas de raios-X do HC-DS em diferentes proporções molares de Ca:DS. (+) Sinal gerado pelo dispositivo; (◆) Hidrocalumita intercalada com cloreto (HC-Cl); (●) Dodecil sulfato de sódio (SDS); (■) Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS); (o) Dodecil sulfato de cálcio (CaDS).

Na Figura 4, verifica-se que durante o processo de reconstrução lamelar, a hidroxila liberada pelo HC-DS permite alterar o pH inicial de 4 para um pH final de 7. Quando utilizado um material com uma quantidade maior de DS (106-HC-DS), verificou-se uma menor variação do pH da solução (pH = 5). Isto ocorre devido o 106-HC-DS apresentar uma mistura do 106-HC-DS com CaDS, o qual não libera hidroxilas

para a solução. Assim, quando o CaDS foi utilizado, não houve alteração no pH final da solução.

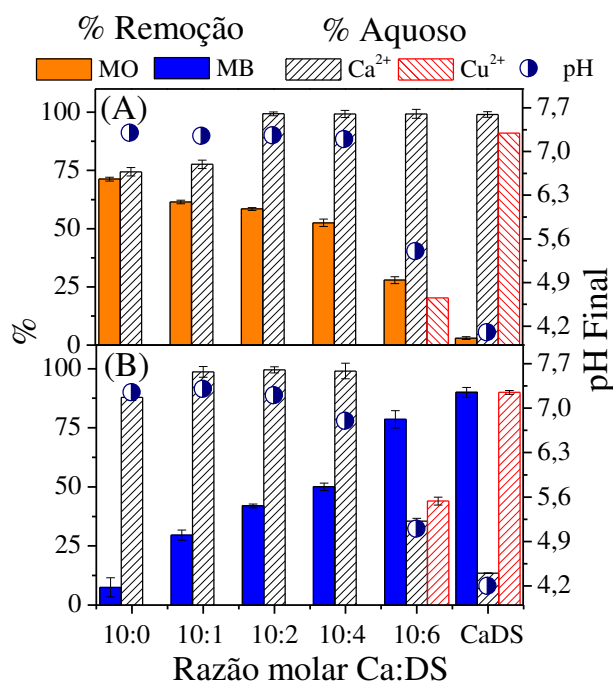


Figura 4. Remoção dos corantes (A) alaranjado de metila - MO e (B) azul de metileno - MB na presença de Cu^{2+} pelo HC-DS, em diferentes proporções molares de Ca:DS. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de cobre de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração dos corantes de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 18 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

Na remoção do corante MO da solução pelas diferentes proporções de Ca:DS (Figura 4), observou-se a presença de 20,3% de Cu^{2+} aquoso ao usar o 106-HC-DS e 91,0% de Cu^{2+} aquoso ao utilizar o CaDS. O CaDS não realiza o processo de reconstrução lamelar com o Cu^{2+} , e por isso não remove o metal divalente da solução.

No 106-HC-DS, a presença de CaDS faz com que o MO seja removido em menor quantidade devido à diminuição da capacidade de reconstrução lamelar, pois o corante MO é removido da solução por sua interação com as cargas positivas da estrutura lamelar do HDL de CuAl formado na solução.

Na remoção do corante MB, observa-se um aumento em sua remoção com o aumento da quantidade de DS presente no HC-DS. O MB interage com a cadeia carbônica do DS por interação hidrofóbica e, por esse motivo, apresenta remoção de

78,5% para o 106-HC-DS. Na Figura 4, verificou-se que o 104-HC-DS remove todo o Cu^{2+} da solução, bem como uma quantidade equivalente de ambos os corantes, isto é, uma remoção de 50,1% de MB e 52,5% de MO. Assim, o 104-HC-DS foi utilizado nos estudos de adsorção subsequentes.

Nos difratogramas da Figura 5-A verifica-se um pico em $24,34 \text{ \AA}$ ($3,63^\circ$) referente ao HDL de CuAl intercalado com o corante MO na estrutura lamelar. Este pico corresponde à intercalação em monocamada do corante MO e das moléculas de água no HDL. Outros picos, como $12,04 \text{ \AA}$ ($7,34^\circ$) e $7,99 \text{ \AA}$ ($11,07^\circ$) (Figura 5-A) estão relacionados às reflexões (004) e (006), respectivamente, do HDL de CuAl intercalado com corante MO, conforme relatado em outros artigos. [28,33,34]

Na remoção do corante MB ocorre uma interação com o DS liberado pelo HC-DS que passa a ser adsorvido na estrutura do HDL de CuAl formado em solução. O difratograma do 102-HC-DS (MB) da Figura 5-A mostra um pico em $39,44 \text{ \AA}$ ($22,24^\circ$) referente ao HDL de CuAl intercalado com o corante MB e DS na estrutura lamelar. Este pico corresponde à uma intercalação em bicamada das moléculas de DS-MB e água na estrutura do HDL de CuAl. Por outro lado, os difratogramas obtidos após a remoção do corante MB por materiais com maiores quantidades de DS (104-HC-DS (MB) e 106-HC-DS (MB)), ocasiona na formação de um pico em $27,87 \text{ \AA}$ que se refere possivelmente à formação de uma monocamada de DS-MB na região interlamelar do HDL de CuAl. Assim, o aumento da concentração de DS aumenta a remoção do corante MB, o qual permanece retido na região intercalar do HDL combinado ao DS na forma de monocamada. [31,32] No difratograma do CaDS, obtido após a remoção do MB, foi verificado uma grande diferença cristalográfica quando comparado a outros materiais constituídos por estrutura lamelares, evidenciando a ausência de uma reconstrução lamelar.

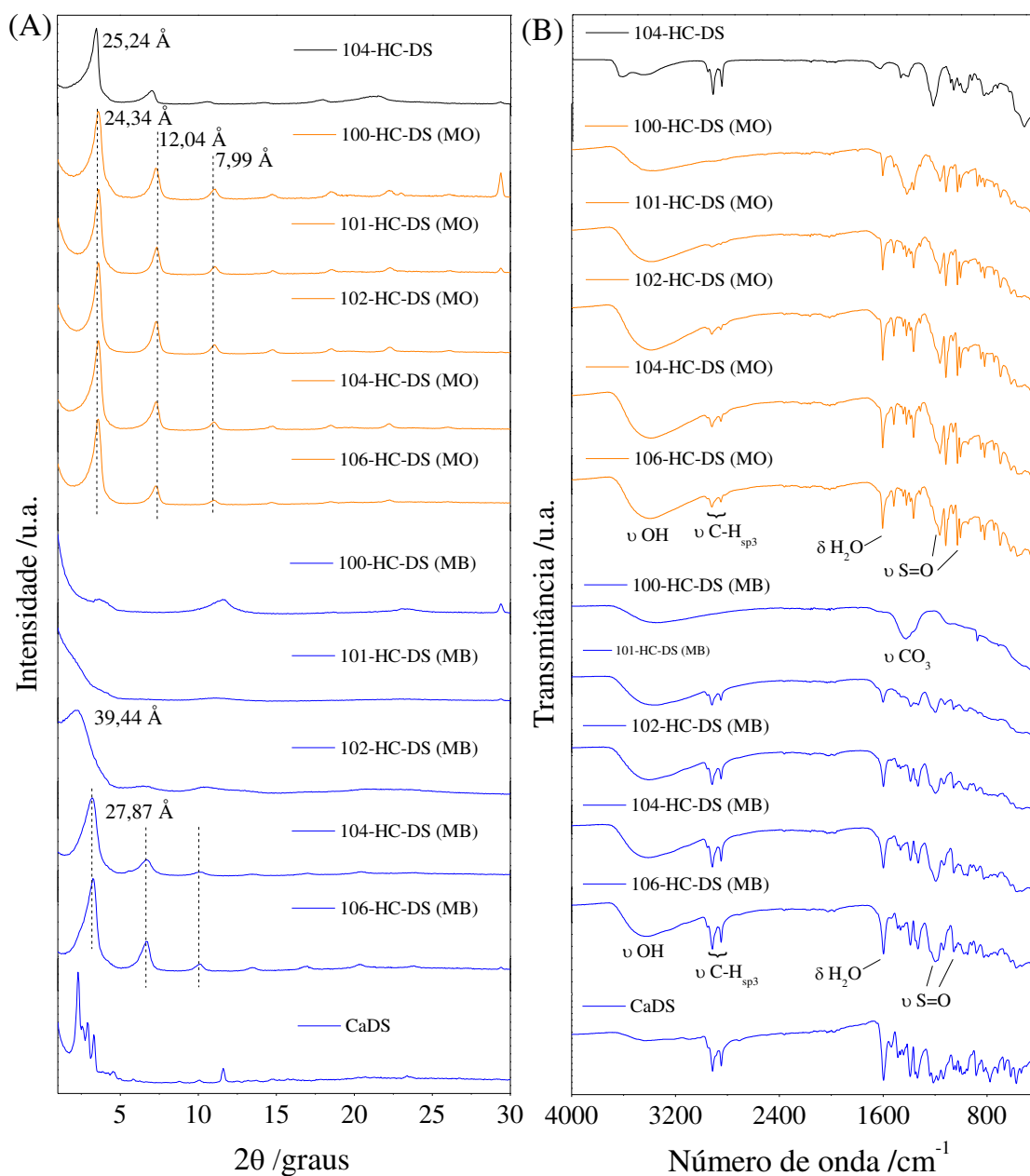


Figura 5. (A) Padrões de difração de raios X e (B) espectros de infravermelho dos HDLs obtidos com X-HC-DS após a remoção do metal divalente (Cu^{2+}) e dos corantes alaranjado de metila (MO) ou azul de metileno (MB).

Nos espectros de infravermelho da Figura 5-B, verifica-se um aumento na intensidade das bandas de 2970 para 2840 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}_{\text{sp}3}$) com o aumento de DS no HC-DS. Na remoção de MO, observa-se que as bandas de $\nu\text{C-H}_{\text{sp}3}$ são menos intensas do que na remoção de MB da solução. Isso ocorre devido o corante MO (aniônico) não

interagir com o DS (aniônico) na solução, pois ambos possuem a mesma carga na estrutura. Assim, MO e DS serão retidos separadamente nos locais de adsorção do HDL de CuAl formado.

O corante MB interage fortemente com o DS, sendo intercalado na estrutura do HDL de CuAl formado em solução. A intercalação do DS contendo MB no HDL de CuAl pode ser evidenciada pelas bandas de estiramento C-Hsp3 mostradas nos espectros da Figura 5-B.

A banda presente em 1620 cm^{-1} refere-se à deformação angular da água ($\delta\text{ H}_2\text{O}$), e a banda em 1417 cm^{-1} no 100-HC-DS (MB) é o $\nu\text{C-O}$ do carbonato intercalado na região interlamelar que foi obtido pela absorção do CO_2 do ar. [35] Na remoção do MB, a intercalação do DS na estrutura lamelar pode ser verificada pela banda em 1199 cm^{-1} relacionada ao estiramento O=S=O do DS. [36] Na remoção do MO, a banda que aparece em 1164 cm^{-1} está relacionada ao estiramento O=S=O do grupo sulfato da estrutura do corante. [37]

3.2. Efeito do metal divalente

Na Figura 6-A, verificou-se que o aumento na concentração de Cu^{2+} na solução promove um aumento na remoção do corante MO. O corante MO é removido da solução por sua interação com as cargas positivas da estrutura lamelar. Assim, na ausência de Cu^{2+} , o 104-HC-DS não remove o MO, devido ao DS ocupar a região interlamelar do HC. A presença do Cu^{2+} na solução inicia o processo de reconstrução lamelar e o corante MO passa a ser removido da solução. Quando a concentração de Cu^{2+} atinge $1,00\text{ mmol L}^{-1}$, foi obtida uma remoção máxima de 94,5% do corante MO da solução. Ao atingir a concentração de $0,75\text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , o 104-HC-DS realiza a incorporação de todo o Cu^{2+} da solução pelo processo de reconstrução lamelar, formando o HDL de CuAl. O Cu^{2+} quando em concentrações $\geq 1\text{ mmol L}^{-1}$ torna o processo de reconstrução lamelar insuficiente para remover todo o Cu^{2+} da solução. Assim, utilizando $0,25\text{ g L}^{-1}$ do 104-HC-DS, foi obtida uma remoção máxima de $0,75\text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} da solução.

Na Figura 6-B, observa-se que a presença de Cu^{2+} diminui a remoção do MB. O MB interage por interação hidrofóbica com a cadeia carbônica do DS. Para as concentrações de $\text{Cu}^{2+} \geq 0,50\text{ mmol L}^{-1}$, a remoção do MB (Figura 6-B) permanece

constante. Isso se deve ao fato do HDL de CuAl formado em solução manter constante a quantidade de DS incorporada em sua estrutura.

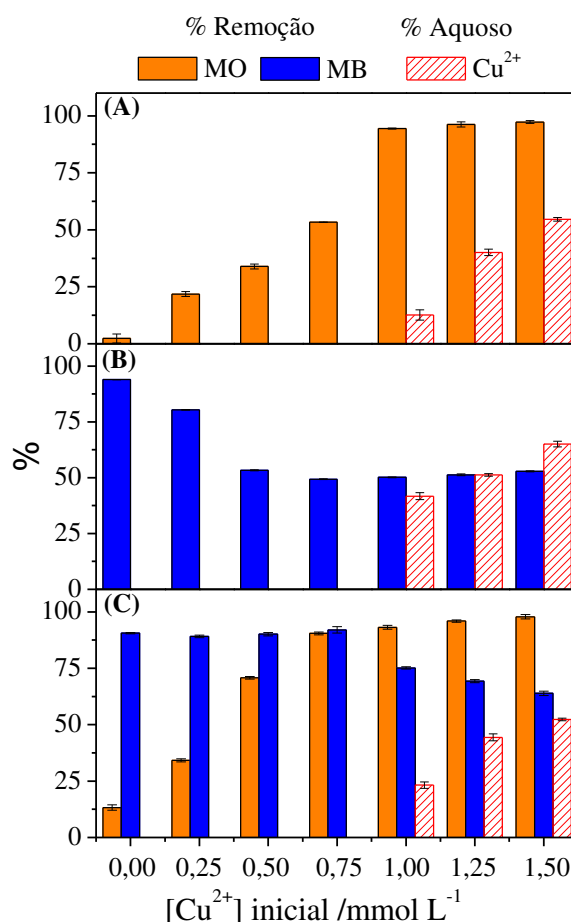


Figura 6. Remoção de (A) alaranjado de metila - MO, (B) azul de metileno - MB e (C) mistura dos corantes MO e MB da solução aquosa na presença do 104-HC-DS em diferentes concentrações de Cu^{2+} . Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração dos corantes de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para o azul de metileno e alaranjado de metila separadamente, e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ para a mistura dos corantes, tempo de contato de 18 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

O MO em menor concentração na mistura dos corantes MO e MB (Figura 6-C) e quando na ausência de Cu^{2+} interage com os sítios de adsorção (cargas positivas) do 104-HC-DS que não são ocupados pelo DS, exibindo apenas 13,3% de remoção. O MB na ausência de Cu^{2+} (Figura 6-C) interage com o DS intercalado no 104-HC-DS e apresenta uma remoção de 90,6%. A presença do Cu^{2+} na solução inicia a reconstrução lamelar, substituindo o Ca^{2+} da lamela por Cu^{2+} . Neste processo ocorre uma maior

remoção do corante MO com o aumento da concentração de Cu^{2+} , o que indica uma maior preferência do MO pelos sítios de adsorção do HDL de CuAl se comparado ao DS. O MO em menor concentração permite com que o DS também seja intercalado na região interlamelar do HDL de CuAl que é formado, permitindo também a remoção do MB da solução. Portanto, o 104-HC-DS, quando utilizado na solução contendo Cu^{2+} ($0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) e os corantes MO ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) e MB ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$), remove completamente o metal divalente ($\approx 100\%$) e 92% do MO e 90% do MB contidos na mesma solução.

3.3. Caracterização Raman

Nas figuras 7 e 8, encontram-se os espectros Raman dos compostos obtidos após a remoção de Cu^{2+} e MB, Cu^{2+} e MO e Cu^{2+} , MB e MO, bem como seus respectivos componentes individuais HC, DS, HC-DS, MB e MO. Na Tabela A1 (ANEXO A) são mostradas as atribuições referentes aos modos vibracionais dos picos mais intensos presentes na Figura 7-A. A região de 1400 a 1610 cm^{-1} mostra algumas diferenças nos sinais do corante MO (a) após sua intercalação no HDL de CuAl (b). Nesta região, existem deslocamentos dos picos primários 1443 e 1599 cm^{-1} do corante MO relacionados aos modos vibracionais de sua estrutura aromática (CC e C = C), além de uma diminuição na intensidade relativa do sinal em 1421 cm^{-1} relacionado ao grupo azo (N = N) do corante. [38–40] Isso ocorre porque o MO é intercalado na estrutura do HDL de CuAl em um ângulo de 90° em relação ao plano da lamela [33], o que resulta em interações MO-MO através dos anéis aromáticos e do grupo azo do corante, o que permite maior estabilidade do MO na região interlamelar do HDL.

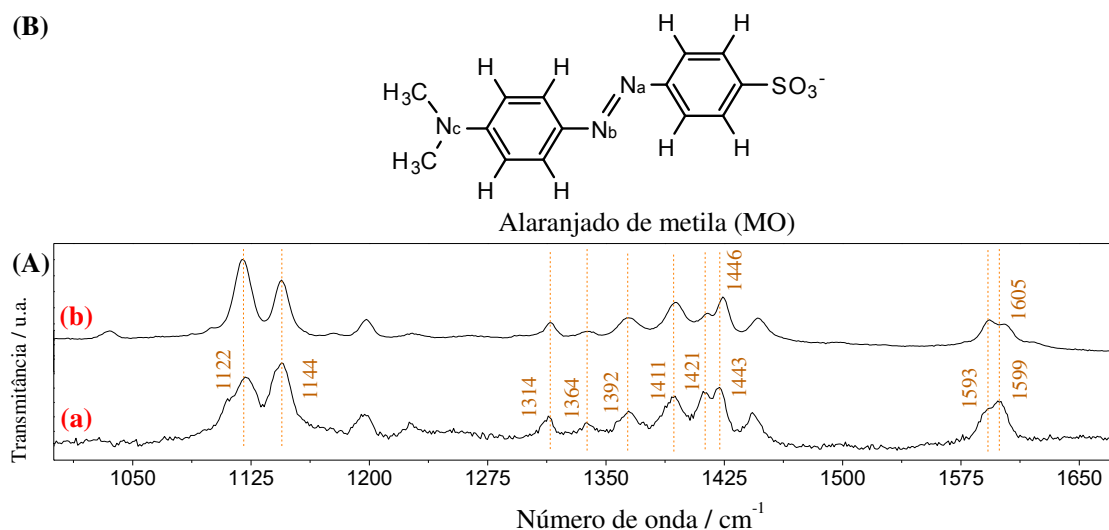


Figura 7. (A) Espectro Raman com laser de Argônio de 785,0 nm do (a) alaranjado de metila e (b) do composto obtido após a remoção do alaranjado de metila na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (B) Estrutura química do alaranjado de metila.

A Figura 8-A mostra no espectro Raman do 104-HC-DS (c) a presença dos sinais característicos do DS (b) e a ausência de sinais característicos do HC (a). [41–45] Essa ausência possivelmente ocorre devido à forte fluorescência do DS que impede a visualização do fraco sinal originado pela HC. A intercalação do DS na estrutura da HC altera o pico característico relacionado ao estiramento O-SO_3^- (Tabela A2 do ANEXO A) do DS de 838 cm^{-1} para 834 cm^{-1} , além de diminuir a intensidade relativa do sinal em 1086 cm^{-1} relacionado ao estiramento simétrico do S=O . Isso indica que durante a intercalação ocorre a presença de interações do grupo $-\text{O-SO}_3^-$ do DS com as hidroxilas presentes na superfície da lamela da HC. Nos espectros Raman obtidos após a remoção do corante MB (e) pelo processo de reconstrução lamelar, ocorreram mudanças dos picos característicos do MB (d) para 1393, 1495, 1618 cm^{-1} para valores mais altos de número de onda. Essas mudanças indicam alterações no estiramento C-C do anel, estiramento C-S-C presente na parte central da estrutura do corante e estiramento C-N presente nas extremidades do corante MB (Figura 8-C). Além disso, após a adsorção do MB, ocorreu uma mudança de sinal relacionada à vibração em tesoura do CH_2 da cadeia carbônica do DS (1436 cm^{-1}) para um menor valor de número de onda (1428 cm^{-1}).

Estes resultados indicam que a remoção do MB ocorre principalmente por interação hidrofóbica de todo o esqueleto do corante MB com a cadeia carbônica do DS.

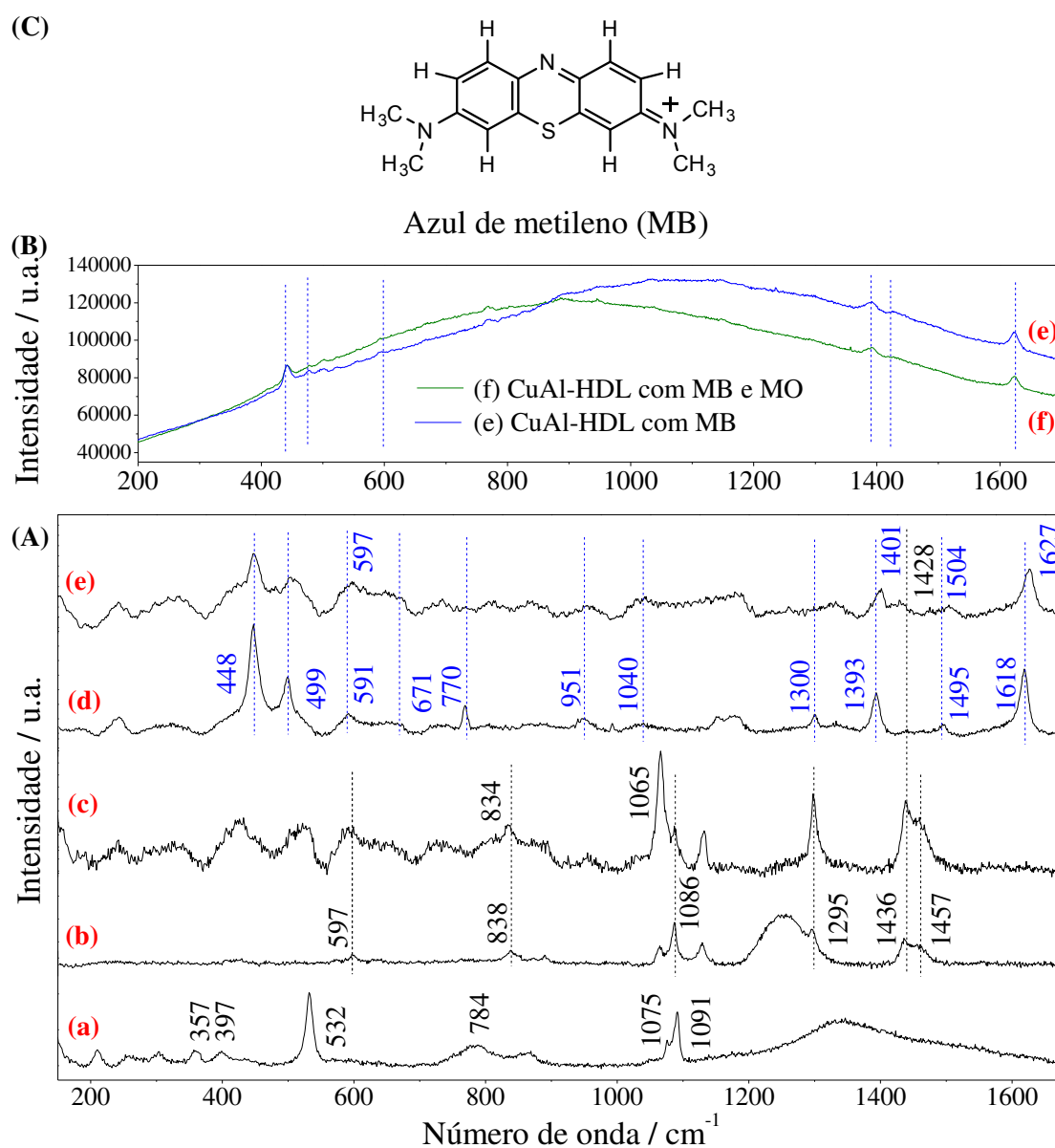


Figura 8. (A) espectro Raman com laser Argônio de 785,0 nm do (a) HC; (b) Dodecil sulfato de sódio (SDS); (c) 104-HC-DS; (d) corante MB; e (e) do composto obtido após remoção do MB na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (B) espectro Raman com laser He-Ne de 632,8 nm do (e) composto obtido após remoção de MB e Cu^{2+} e (f) composto obtido após remoção da mistura de corantes na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} ; (C) Estrutura química do azul de metileno.

A Figura 8-B mostra os espectros Raman dos compósitos formados pela remoção simultânea de Cu^{2+} com MB (Figura 8-B (e)) e Cu^{2+} com MB e MO (Figura 8-B (f)) pelo 104-HC-DS. Nesta comparação, os espectros Raman foram obtidos de um laser de 632,8 nm, devido o laser de 785,0 nm não mostrar diferenças significativas no espectro, como posição dos picos e alterações de intensidade do sinal. No espectro formado pelo laser de 632,8 nm (Figura 8-B), mudanças significativas foram observadas na linha de base do sinal, característica da fluorescência do material. A presença de MO no HDL de CuAl contendo DS, MO e MB aumentou a intensidade da linha de base na região de 300 a 870 cm^{-1} e diminuiu a intensidade da linha de base da região de 870 a 1700 cm^{-1} . Isto comprova a presença do corante MO na estrutura, mas embora esteja presente, não interage diretamente com DS e MB, pois os picos característicos de DS e MB permanecem inalterados quando comparado os espectros com MO (Figura 8-B (f)) e sem MO (Figura 8-B (e)). Os sinais de baixa intensidade para MO não foram detectados neste espectro devido à forte fluorescência de DS e MB.

Assim, a caracterização por espectroscopia Raman permitiu concluir que as interações hidrofóbicas atuam na remoção de MB e as interações eletrostáticas permitem que o MO seja retido nos locais de adsorção (cargas positivas) do HDL de CuAl.

3.4. Estudo do pH

O estudo do pH na remoção de Cu^{2+} , MB e MO foi avaliado em soluções com pH entre 4 e 10 (Figura 9). Nas soluções com pH inicial entre 4,0 e 8,0, ocorre a remoção de todo o Cu^{2+} ($\approx 100\%$) e cerca de 90,0% dos corantes MB e MO da solução. O pH final da solução após a remoção de Cu^{2+} , MB e MO permanece entre 7,0 e 8,0. Em valores iniciais de $\text{pH} \geq 4$, o Cu^{2+} precipitado como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ substitui o Ca^{2+} na estrutura lamelar do 104-HC-DS formando o HDL de CuAl contendo o DS. Os difratogramas apresentados na Figura 10 confirmam a formação da estrutura lamelar do HDL de CuAl contendo DS em valores iniciais de $\text{pH} \geq 4$. No pH inicial 9 e 10, ocorre uma diminuição nos valores de remoção do MO e a presença de uma menor quantidade de Ca^{2+} na solução, o que é devido à maior estabilidade do 104-HC-DS na presença de uma quantidade maior de hidroxilas (OH^-) na solução, dificultando a substituição do Ca^{2+} pelo Cu^{2+} . [22]

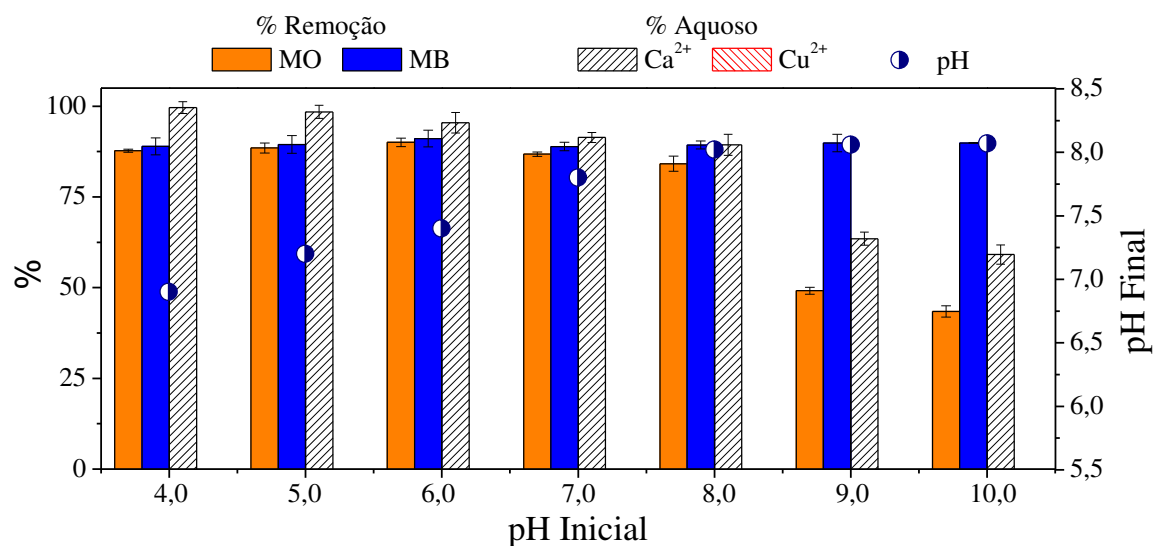


Figura 9. Estudo da variação do pH na remoção simultânea do metal divalente (Cu^{2+}), do corante alaranjado de metila (MO) e do corante azul de metileno (MB) da solução aquosa na presença do 104-HC-DS. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 18 horas e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

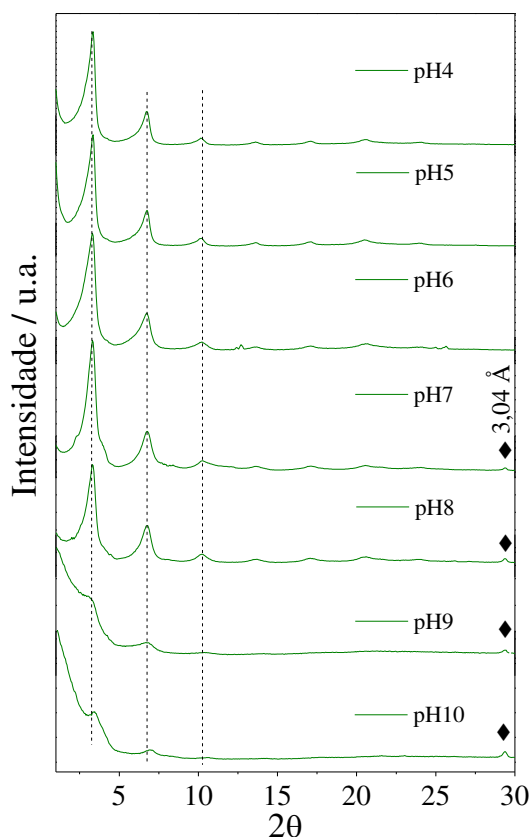


Figura 10. Difratomogramas de raios X dos HDLs obtidos após a remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}), alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) em diferentes valores de pH. ◆ CaCO_3 .

Portanto, soluções em pH 4,0 foram utilizadas em estudos subsequentes para avaliar o comportamento de adsorção simultânea do metal divalente (Cu^{2+}) e corantes MO e MB através do processo de reconstrução lamelar.

3.5. Cinética de adsorção

Na Figura 11, observa-se que nos 10 minutos iniciais ocorre a remoção de 67,6% ($0,5045 \text{ mmol L}^{-1}$) de Cu^{2+} da solução e a presença de 63,1% ($0,5035 \text{ mmol L}^{-1}$) de Ca^{2+} liberado na solução, indicando uma troca equimolar do Ca^{2+} do 104-HC-DS por Cu^{2+} . Nesse mesmo intervalo de tempo, ocorre uma remoção de 75,3% do MB e 26,2% do MO. O processo de troca de Ca^{2+} do 104-HC-DS por Cu^{2+} continua ocorrendo até aproximadamente 240 minutos, onde é obtida uma remoção máxima, que é de $\approx 100\%$ de Cu^{2+} , 93,4% de MB e 91,1% de MO.

Neste estudo, modelos cinéticos foram aplicados na remoção do Cu^{2+} e dos corantes MB e MO, como pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e difusão intrapartícula de Weber e Morris. Os modelos lineares da cinética estão representados nas equações 1, 2 e 3, respectivamente. [18,46]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2)$$

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (3)$$

onde q_t e q_e (mmol g^{-1}) são quantidades removidas de Cu^{2+} ou corante por unidade de massa no momento t e em equilíbrio, respectivamente; k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes de velocidade da pseudo-primeira ordem e da pseudo-segunda ordem de adsorção; k_i ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) é a constante de difusão intrapartícula e C é a espessura da camada limite de adsorção. [2,18,47]

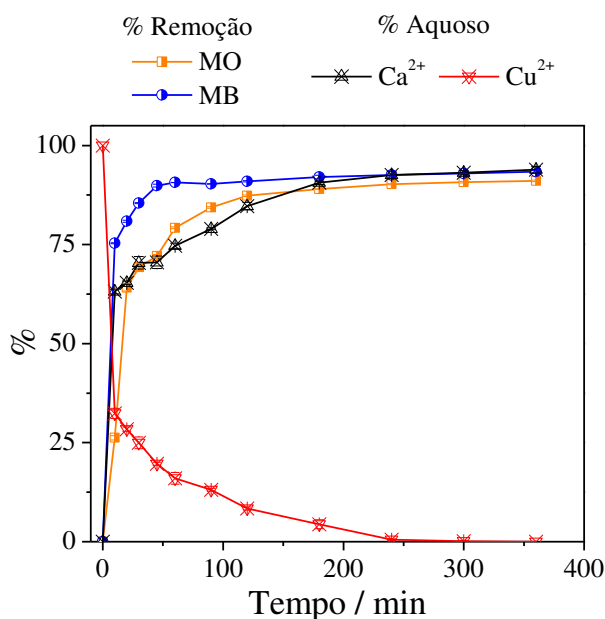


Figura 11. Estudo cinético da remoção simultânea do metal divalente (Cu^{2+}) e dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) da solução aquosa na presença do 104-HC-DS. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

Na Tabela 1, os dados de adsorção cinética do MB e MO foram descritos satisfatoriamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99. Além disso, os valores da constante de velocidade de adsorção de segunda ordem, k_2 , obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, que é de $0,0344 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($0,0546 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para o Cu^{2+} , $0,3977 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($1,67 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para o MO e $1,7962 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($5,12 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para o MB, são semelhantes aos relatados na literatura. [18,46–49]

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}) e corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) de solução aquosa na presença do 104-HC-DS ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Modelos cinéticos	Constantes	Corantes		Metal divalente
		MO	MB	Cu^{2+}
Pseudo-primeira ordem	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0035	0,0029	0,0169
	$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,0893	0,0284	1,5598
	R^2	0,951	0,823	0,969
Pseudo-segunda ordem	$k_2 \text{ (g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,3977	1,7962	0,0344
	$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,1825	0,1894	3,066
	R^2	0,998	0,999	0,998
Difusão intrapartícula	$k_{d2} \text{ (mmol g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	0,0078	0,0085	0,1089
	C	0,0887	0,1252	1,6711
	R_1^2	0,973	0,996	0,995
	$k_{d3} \text{ (mmol g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	0,0009	0,0005	0,0606
	C	0,1582	0,1777	2,0540
	R_2^2	0,930	0,936	0,972

Na representação gráfica do modelo de difusão intrapartícula (Figura A2 no ANEXO A), foi observado um processo de adsorção multilinear, com etapas que mostram diferentes estágios de adsorção. A primeira etapa, não evidenciada, ocorreu

nos primeiros 10 minutos de estudo, por troca parcial do Ca^{2+} do 104-HC-DS por Cu^{2+} e uma rápida adsorção do corante na superfície do HDL. No segundo estágio, de 10 a 60 minutos, continua a troca do Ca^{2+} do 104-HC-DS por Cu^{2+} e uma adsorção gradual do corante na estrutura do HDL, onde a difusão intrapartícula é controlada por um gradiente de concentração ou taxa de adsorção. Na última etapa, a partir dos 60 minutos, a taxa de adsorção diminui. Em 240 min, todo o Ca^{2+} do 104-HC-DS foi substituído pelo Cu^{2+} , onde o processo de adsorção termina, obtendo-se a saturação do adsorvente. [46,47,50]

Na Tabela 1, na segunda etapa da difusão intrapartícula, foram encontrados valores da constante C de 1,6711, 0,0887 e 0,1252 para a remoção do Cu^{2+} , MO e MB, respectivamente. A constante C avalia a espessura da camada limite que é vista como uma resistência viscosa existente entre a superfície do HDL e a solução que contém MO e MB. Portanto, valores mais altos de C indicam maior resistência ao processo de difusão, tornando-o um passo limitante na taxa de adsorção. [46,51]

3.6. Isotermas de adsorção

Os estudos de isotermas foram realizados utilizando sistemas contendo 104-HC-DS na presença de Cu^{2+} e MB ou Cu^{2+} e MO ou Cu^{2+} , MB e MO. As isotermas de adsorção foram obtidas na faixa de concentração de 0,005 a 0,625 mmol L⁻¹ para os corantes MO e MB. Neste estudo foram utilizadas os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freudlich, apresentados nas equações 4 e 5, respectivamente. [9,52–54]

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^n \quad (5)$$

onde q_e (mmol g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e (mmol L⁻¹) a concentração residual em equilíbrio; $q_{\text{máx}}$ (mmol g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção; k_L (L mmol⁻¹) refere-se à energia envolvida no processo de adsorção; k_F ((mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}) está relacionado à capacidade de adsorção do material; n refere-se à heterogeneidade das energias do sítio adsorativo.

Na isoterma de adsorção obtida com a mistura de Cu^{2+} , MB e MO (Figura 12-A), verifica-se que até a concentração de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ dos corantes predomina o processo de adsorção. Na Figura 12-B, pode ser visto que o corante MB exibe valores de capacidade de adsorção um pouco mais altos quando comparado ao corante MO. Em concentrações $> 0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ predomina a precipitação dos corantes devido à atração eletrostática entre o corante catiônico e aniônico. Devido a essa precipitação, não foi possível obter a capacidade máxima de adsorção e, conseqüentemente, determinar as isotermas de adsorção (isotermas multicomponentes) contendo a mistura dos corantes.

Nas isotermas de adsorção obtidas com corantes em soluções individuais, ou seja, Cu^{2+} e MB ou Cu^{2+} e MO (Figura 12-C), foi possível determinar a capacidade máxima de adsorção para os corantes. Na Figura 12-C, pode-se observar que o 104-HC-DS tem uma capacidade de adsorção maior para o corante MO do que MB. A capacidade de adsorção encontrada experimentalmente foi de $1,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ($309,2 \text{ mg L}^{-1}$) e $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$ ($280,7 \text{ mg L}^{-1}$) para os corantes MO e MB, respectivamente.

Na Tabela 2, os dados experimentais das isotermas das soluções contendo os corantes MO ou MB apresentaram um bom ajuste para todos os modelos de isotermas, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,98. A capacidade de adsorção obtida pelo ajuste do modelo de Langmuir é próxima do valor experimental, sendo $1,444 \text{ mmol g}^{-1}$ ($344,6 \text{ mg g}^{-1}$) para o corante MO e $0,788 \text{ mmol L}^{-1}$ ($276,5 \text{ mg g}^{-1}$) para o corante MB. Além disso, os corantes MO e MB apresentaram respectivamente, valores de 0,497 e 0,335 para o parâmetro n do modelo de Freundlich, sugerindo a presença de uma heterogeneidade na energia dos sítios de adsorção do adsorvente.

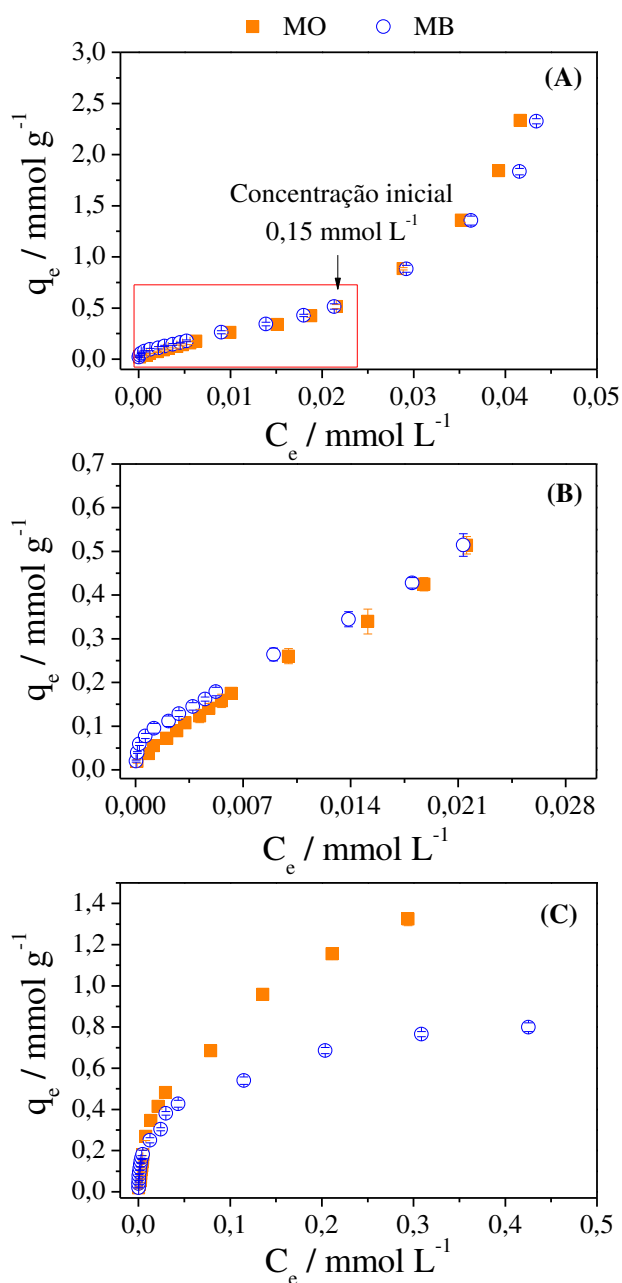


Figura 12. (A) Isotherma de adsorção da mistura Cu^{2+} , MB e MO. (B) Expansão da região inicial da isoterma da mistura (caixa mostrada na Figura A). (C) Isothermas de adsorção de soluções contendo Cu^{2+} e MO ou Cu^{2+} e MB. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 6 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

Tabela 2. Parâmetros calculados a partir de modelos de isothermas para a adsorção dos corantes de alaranjado de metila (MO) ou azul de metileno (MB) quando na presença de Cu^{2+} em solução.

Modelos de isoterma	Constantes	Corantes	
		MO	MB
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mmol g^{-1})	1,449	0,788
	k_L (L mmol^{-1})	17,730	34,655
	R^2	0,988	0,985
Freundlich	k_F ($(\text{mmol g}^{-1})(\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$)	2,495	1,120
	n	0,497	0,335
	R^2	0,995	0,996

3.7. Avaliação de remoção

A Figura 13-A mostra uma solução contendo uma mistura dos corantes MO e MB, os quais na ausência ou presença de Cu^{2+} apresentam uma coloração verde. Quando na ausência do metal divalente na solução, a adição do adsorvente HC-Cl resulta em uma solução de coloração azul (Figura 13-B) que é devida à remoção de MO da solução. Isso mostra que o HC-Cl remove o MO de forma eficiente (93,0%) e apenas MB permanece na solução. O uso do 104-HC-DS na solução contendo MO e MB (Figura 13-A) ausente de Cu^{2+} resulta em uma solução amarelada (Figura 13-C) devido à remoção do corante MB (95,5%) da solução. Isto ocorre devido o DS contido na estrutura do HC interagir com o MB por interação hidrofóbica, promovendo a remoção do MB e a permanência do MO na solução. A Figura 13-D mostra que o uso da mistura dos adsorventes HC-Cl e 104-HC-DS na solução contendo apenas MO e MB (Figura 13-A) faz com que a solução fortemente verde permaneça levemente esverdeada. Isso indica que, na ausência do metal divalente na solução, é necessário o uso da mistura do adsorvente HC-Cl e 104-HC-DS para a remoção dos corantes aniônicos (MO) e catiônicos (MB) da solução.







MO+MB	MB	MO	MO+MB	MB	MO+MB
					
Solução inicial	HC-Cl	104-HC-DS	HC-Cl + 104-HC-DS	HC-Cl	104-HC-DS
(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Ausência do metal divalente (Cu^{2+})			Presença do metal divalente (Cu^{2+})		

Figura 13. Ilustração da remoção dos corantes da solução contendo a mistura de alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) na presença e ausência do metal divalente (Cu^{2+}) e contendo os adsorventes HC-Cl e 104-HC-DS individualmente ou em mistura. Condições experimentais: dose de HC-Cl e/ou 104-HC-DS de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 6 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0.

O uso do adsorvente HC-Cl na solução contendo Cu^{2+} , MO e MB (Figura 13-A) faz com que a solução adquira uma coloração azul (Figura 13-E), removendo 100% de Cu^{2+} e 90,0% de MO. Quando o 104-HC-DS foi aplicado, a solução ficou levemente esverdeada (Figura 13-E), devido à remoção de $\approx 100\%$ do Cu^{2+} e 90,0% de MB e MO da solução.

Portanto, pode-se concluir que a remoção dos corantes catiônicos e aniônicos da solução aquosa, quando na ausência do metal divalente, pode ocorrer utilizando uma mistura de HC-Cl com 104-HC-DS. Nas soluções que contêm o metal divalente ($0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada corante, a adição do 104-HC-DS torna-se suficiente para remover todo o metal divalente ($\approx 100\%$) e cerca de 90% dos corantes da solução.

3.8. Reuso

Na Figura 14-A e Figura 14-B, observa-se no primeiro ciclo de reutilização do 104-HC-DS uma remoção de cerca de 100%, 92% e 90% de Cu^{2+} , MO e MB, respectivamente. O uso do eluente $\text{NaOH } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ permitiu dessorver 81% de MO e

7% de MB (Figura 14-A), enquanto que o etanol desorveu 5% de MO e 86% de MB (Figura 14-B). Outros estudos relatados na literatura também usaram NaOH como eluente do corante MO [55] ou etanol como eluente do corante MB [18].

No primeiro ciclo de reutilização, 104-HC-DS interage com Cu^{2+} na solução formando o HDL de CuAl que retém em sua estrutura o DS e os corantes MO e MB. No processo de desorção, o NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ remove principalmente o MO retido nos sítios de adsorção (cargas positivas) do HDL de CuAl. O etanol remove principalmente o MB retido pela interação hidrofóbica com o DS intercalado na estrutura do HDL de CuAl. Nos difratogramas apresentados na Figura 14-C, a presença do pico em $3,32^\circ$ ($26,6 \text{ \AA}$) confirma que a estrutura cristalográfica do HDL de CuAl contendo DS foi mantida após o primeiro ciclo de desorção com os eluentes NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ou etanol. O HDL de CuAl contendo DS, após desorção e lavagem com água, foi utilizado nos subsequentes ciclos de adsorção/desorção. Na Figura 14-A e na Figura 14-B, observa-se que no segundo e terceiro ciclo de reutilização o HDL de CuAl contendo DS não removeu o MO da solução. O DS contido na estrutura lamelar possivelmente gera um impedimento do MO para os sítios de adsorção com carga positiva do HDL de CuAl. A Figura 14-C mostra que o etanol desorve o MB do adsorvente, resultando em locais de adsorção livres para uma nova adsorção de MB. Portanto, utilizando etanol como eluente, foi obtida uma porcentagem de adsorção de 74% ($47,3 \text{ mg g}^{-1}$) e 61% ($39,0 \text{ mg g}^{-1}$) para o segundo e terceiro ciclo de adsorção, respectivamente.

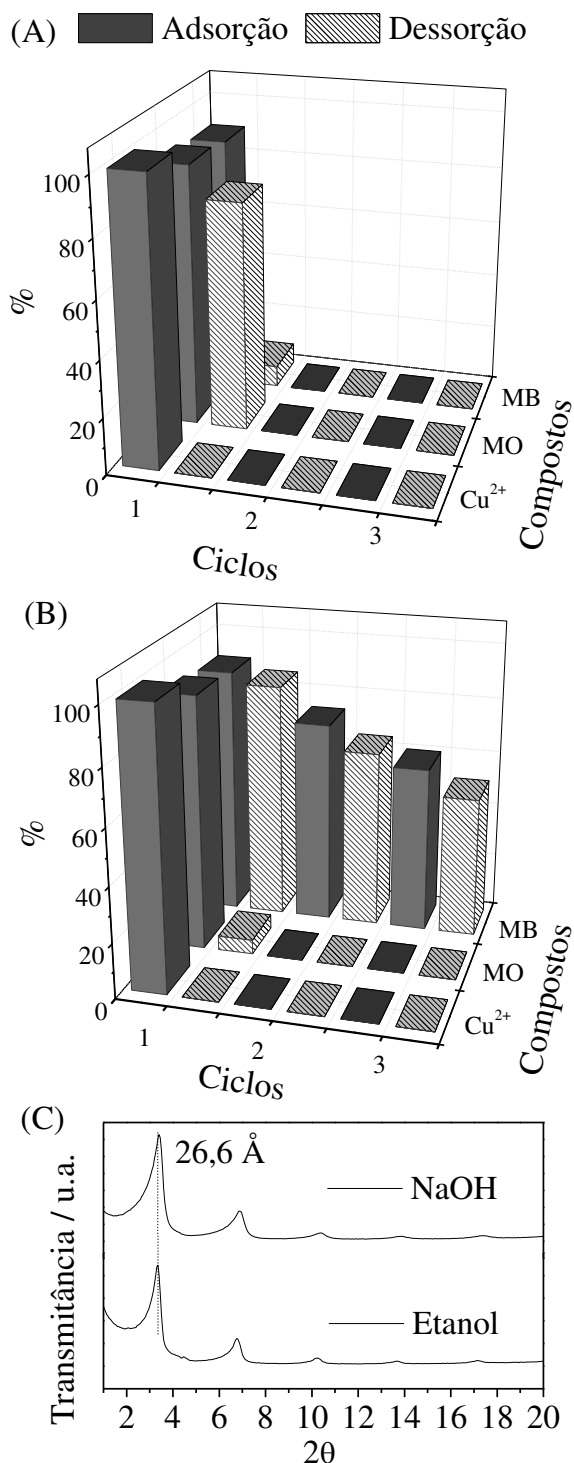


Figura 14. (A) Desempenho do 104-HC-DS por três ciclos de adsorção/dessorção usando como eluente (A) NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) etanol. Condições experimentais: dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, concentração de Cu^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, concentração de cada corante de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de contato de 6 horas, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4,0. (C) Difratoogramas de raios X dos HDLs obtidos após a dessorção dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) pelos eluentes.

4. CONCLUSÕES

A hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS) utilizado no processo de reconstrução lamelar permite a remoção simultânea de metal divalente (Cu^{2+}) e de corantes catiônico (MB) e aniônico (MO), com boa eficiência na faixa de pH de 4 a 8. A cinética de adsorção de MO ou MB foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$) e os valores de adsorção de equilíbrio das isotermas se encaixaram bem nos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção determinada por Langmuir com soluções individuais do corante MO ou MB pelo 104-HC-DS foi de $1,449 \text{ mmol g}^{-1}$ ($344,6 \text{ mg g}^{-1}$) e $0,788 \text{ mmol L}^{-1}$ ($276,5 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente. O 104-HC-DS permite a remoção completa ($\approx 100\%$) de Cu^{2+} ($0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) da solução por uma troca equimolar de Ca^{2+} do HC (reconstrução lamelar), para formar o HDL de CuAl. O HDL de CuAl contendo DS em sua estrutura remove simultaneamente 92% de MO ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) e 90% de MB ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$) contidos na mesma solução. O HDL de CuAl contendo DS pode ser reutilizado para remoção de MB, mantendo uma porcentagem de remoção de 61% no terceiro ciclo de reutilização utilizando etanol como dessorvente. A caracterização por espectroscopia Raman permitiu concluir que as interações hidrofóbicas atuam na remoção de MB e as interações eletrostáticas permitem que o MO seja retido nos sítios de adsorção (cargas positivas) do HDL de CuAl. Na ausência do metal divalente (Cu^{2+}) necessário para o processo de reconstrução lamelar, uma mistura de HC-Cl com 104-HC-DS pode ser usada para uma remoção de $\approx 90,0\%$ de ambos os corantes na concentração de $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$. Estes resultados sugerem que o 104-HC-DS é eficiente para remover concentrações relativamente altas de metal divalente (Cu^{2+}), corante catiônico (MB) e corante aniônico (MO) de solução aquosa.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, M. Kostoglou, On the simultaneous adsorption of a reactive dye and hexavalent chromium from aqueous solutions onto grafted chitosan, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 432–441. doi:10.1016/j.jcis.2013.05.052.
- [2] M. Visa, A.M. Chelaru, Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment, *Appl. Surf. Sci.* 303 (2014) 14–22. doi:10.1016/j.apsusc.2014.02.025.
- [3] A. Malik, E. Grohmann, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012. doi:10.1007/978-94-007-1591-2.
- [4] V. Hernández-Montoya, M.A. Pérez-Cruz, D.I. Mendoza-Castillo, M.R. Moreno-Virgen, A. Bonilla-Petriciolet, Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *J. Environ. Manage.* 116 (2013) 213–221. doi:10.1016/j.jenvman.2012.12.010.
- [5] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, EDTA-Cross-Linked β -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10570–10580. doi:10.1021/acs.est.5b02227.
- [6] X. Wang, P. Wu, Z. Huang, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 95–103. doi:10.1016/j.clay.2014.03.016.
- [7] B. Debelius, J.M. Forja, L.M. Lubián, Toxicity of copper, nickel and zinc to *Synechococcus* populations from the Strait of Gibraltar, *J. Mar. Syst.* 88 (2011) 113–119. doi:10.1016/j.jmarsys.2011.02.009.
- [8] S.E. Moradi, Microwave assisted preparation of sodium dodecyl sulphate (SDS) modified ordered nanoporous carbon and its adsorption for MB dye, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 208–215. doi:10.1016/j.jiec.2013.04.005.

- [9] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.R. Lim, S.H. Woo, Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core-shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 4402–4409. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.117.
- [10] Q. Huang, Y. Liu, T. Cai, X. Xia, Simultaneous removal of heavy metal ions and organic pollutant by BiOBr/Ti₃C₂ nanocomposite, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 375 (2019) 201–208. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.026.
- [11] V. Ya, N. Martin, Y.H. Chou, Y.M. Chen, K.H. Choo, S.S. Chen, C.W. Li, Electrochemical treatment for simultaneous removal of heavy metals and organics from surface finishing wastewater using sacrificial iron anode, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 83 (2018) 107–114. doi:10.1016/j.jtice.2017.12.004.
- [12] G. Kim, E.T. Igunnu, G.Z. Chen, A sunlight assisted dual purpose photoelectrochemical cell for low voltage removal of heavy metals and organic pollutants in wastewater, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 411–421. doi:10.1016/j.cej.2014.01.090.
- [13] Y. Xie, C. Chen, X. Lu, F. Luo, C. Wang, A. Alsaedi, T. Hayat, Porous NiFe-oxide nanocubes derived from prussian blue analogue as efficient adsorbents for the removal of toxic metal ions and organic dyes, *J. Hazard. Mater.* 379 (2019) 120786. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120786.
- [14] J.H. Deng, X.R. Zhang, G.M. Zeng, J.L. Gong, Q.Y. Niu, J. Liang, Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 189–200. doi:10.1016/j.cej.2013.04.045.
- [15] T. Shen, J. Luo, S. Zhang, X. Luo, Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks with different mineralizing agents for adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1372–1383. doi:10.1016/j.jece.2014.12.006.
- [16] S.K. Jain, N.A. Shakil, A. Dutta, J. Kumar, M.K. Saini, Sorption kinetics and isotherm modelling of imidacloprid on bentonite and organobentonites, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 52 (2017) 326–337. doi:10.1080/03601234.2017.1281653.

- [17] K. Dutta, A. Pramanik, Synthesis of a novel cone-shaped CaAl-layered double hydroxide (LDH): its potential use as a reversible oil sorbent, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6427. doi:10.1039/c3cc42260g.
- [18] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L.A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 88–97. doi:10.1016/j.cej.2014.05.094.
- [19] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 127–132. doi:10.1016/j.jcis.2013.10.024.
- [20] Q. Liu, Y. Li, J. Zhang, Y. Chi, X. Ruan, J. Liu, G. Qian, Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 33–38. doi:10.1016/j.cej.2011.09.022.
- [21] X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, Y. Sun, Sorption of metal cations on layered double hydroxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 433 (2013) 122–131. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.006.
- [22] J.L. Milagres, C.R. Bellato, R.S. Vieira, S.O. Ferreira, C. Reis, Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5469–5480. doi:10.1016/j.jece.2017.10.013.
- [23] I. Dékány, T. Haraszti, Layered solid particles as self-assembled films, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 123–124 (1997) 391–401. doi:10.1016/S0927-7757(96)03804-6.
- [24] P. Zhang, T. Wang, G. Qian, D. Wu, R.L. Frost, Effective intercalation of sodium dodecylsulfate (SDS) into hydrocalumite: Mechanism discussion via near-infrared and mid-infrared investigations, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 166–172. doi:10.1016/j.saa.2015.04.012.
- [25] P. Zhang, G. Qian, Z.P. Xu, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R.L. Frost, Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism, *J. Colloid Interface*

- Sci. 367 (2012) 264–271. doi:10.1016/j.jcis.2011.10.036.
- [26] A. Wongariyakawee, F. Schaeffel, J.H. Warner, D. O'Hare, Surfactant directed synthesis of calcium aluminum layered double hydroxides nanoplatelets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7751. doi:10.1039/c2jm15994e.
- [27] H. Chen, G. Qian, X. Ruan, R.L. Frost, Removal process of nickel(II) by using dodecyl sulfate intercalated calcium aluminum layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 419–424. doi:10.1016/j.clay.2016.07.008.
- [28] P. Zhang, G. Qian, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R.L. Frost, Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR, *J. Colloid Interface Sci.* 365 (2012) 110–116. doi:10.1016/j.jcis.2011.08.064.
- [29] P. Zhang, T. Wang, G. Qian, D. Wu, R.L. Frost, Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates, *J. Colloid Interface Sci.* 426 (2014) 44–47. doi:10.1016/j.jcis.2014.03.060.
- [30] J.Y. Kim, S. Komarneni, R. Parette, F. Cannon, H. Katsuki, Perchlorate uptake by synthetic layered double hydroxides and organo-clay minerals, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 158–164. doi:10.1016/j.clay.2010.11.025.
- [31] H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, Anionic surfactants between double metal hydroxide layers, *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427–436. doi:10.1016/0021-9797(88)90263-9.
- [32] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201–5207. doi:10.1021/ic00351a013.
- [33] G. Darmograi, B. PreLOT, G. Layrac, D. Tichit, G. Martin-Gassin, F. Salles, J. Zajac, Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg-Al Layered Double Hydroxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 23388–23397. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05510.
- [34] M. Cheng, B. Hwang, Control of uniform nanostructured a Ni(OH)₂ with self-assembly sodium dodecyl sulfate templates, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 265–271. doi:10.1016/j.jcis.2009.05.008.
- [35] C.F. Linares, F. Ocanto, P. Bretto, M. Monsalve, Study of as-synthesized and

- calcined hydrocalumites as possible antacid agents, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 941–944. doi:10.1007/s12034-014-0029-y.
- [36] B.-I. Lee, S.-Y. Lee, S.-H. Byeon, Grafting of dodecylsulfate groups on gadolinium hydroxocation nanosheets for self-construction of a lamellar structure, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2916. doi:10.1039/c0jm03149f.
- [37] F. Ling, L. Fang, Y. Lu, J. Gao, F. Wu, M. Zhou, B. Hu, A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: High adsorption amount for methyl orange dye and fast removal of Cr(VI), *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 230–238. doi:10.1016/j.micromeso.2016.07.015.
- [38] J. Cyriac, M. Wleklinski, G. Li, L. Gao, R.G. Cooks, In situ Raman spectroscopy of surfaces modified by ion soft landing, *Analyst.* 137 (2012) 1363–1369. doi:10.1039/c2an16163j.
- [39] A. Zhang, Y. Fang, Adsorption orientations and interactions of methyl orange on negatively and positively charged colloidal silver particles, *J. Colloid Interface Sci.* 305 (2007) 270–274. doi:10.1016/j.jcis.2006.09.068.
- [40] A. Zhang, Y. Fang, Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect, *Chem. Phys.* 331 (2006) 55–60. doi:10.1016/j.chemphys.2006.09.024.
- [41] J.C. Valmalette, Z. Tan, H. Abe, S. Ohara, Raman scattering of linear chains of strongly coupled Ag nanoparticles on SWCNTs, *Sci. Rep.* 4 (2014). doi:10.1038/srep05238.
- [42] M.I. Burrueco, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions, *J. Mol. Struct.* 1034 (2013) 38–42. doi:10.1016/j.molstruc.2012.09.006.
- [43] R.L. Frost, S.J. Palmer, F. Theiss, Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcites based on the formula $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1163–1167. doi:10.1002/jrs.2827.
- [44] M. Shamim, K. Dana, Dependence of bonding interactions in Layered Double Hydroxides on metal cation chemistry, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 27–35.

- doi:10.1016/j.molstruc.2016.06.045.
- [45] G. Cazzolli, S. Caponi, A. Defant, C.M.C. Gambi, S. Marchetti, M. Mattarelli, M. Montagna, B. Rossi, F. Rossi, G. Viliani, Aggregation processes in micellar solutions: A Raman study, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 1877–1883. doi:10.1002/jrs.4120.
- [46] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 65 (2015) 4–12. doi:10.1016/j.physe.2014.08.006.
- [47] J. Zolgharnein, M. Bagtash, T. Shariatmanesh, 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- γ -alumina, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 1016–1028. doi:10.1016/j.saa.2014.08.115.
- [48] M.A. González, I. Pavlovic, C. Barriga, Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 221–228. doi:10.1016/j.cej.2015.01.094.
- [49] S. Shariati, M. Faraji, Y. Yamini, A.A. Rajabi, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions, *Desalination.* 270 (2011) 160–165. doi:10.1016/j.desal.2010.11.040.
- [50] Y. Gokce, Z. Aktas, Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 352–359. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.214.
- [51] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 79–88. doi:10.1016/j.cej.2012.01.089.
- [52] O. theman Amrhar, H. Nassali, M.S. Elyoubi, Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue

- adsorption onto Natural Illitic Clay, *Bull. La Société R. Des Sci. Liège.* 84 (2015) 116–130.
- [53] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 787–799. doi:10.1007/s11814-015-0053-7.
- [54] T.V. Toledo, C.R. Bellato, R.H. Do Rosário, J. de O. Marques Neto, Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético Hidrotalcita - Óxido de ferro, *Quim. Nova.* 34 (2011) 561–567. doi:10.1590/S0100-40422011000400002.
- [55] S. Hosseini, M.A. Khan, M.R. Malekbala, W. Cheah, T.S.Y. Choong, Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1124–1131. doi:10.1016/j.cej.2011.05.010.

CAPÍTULO II

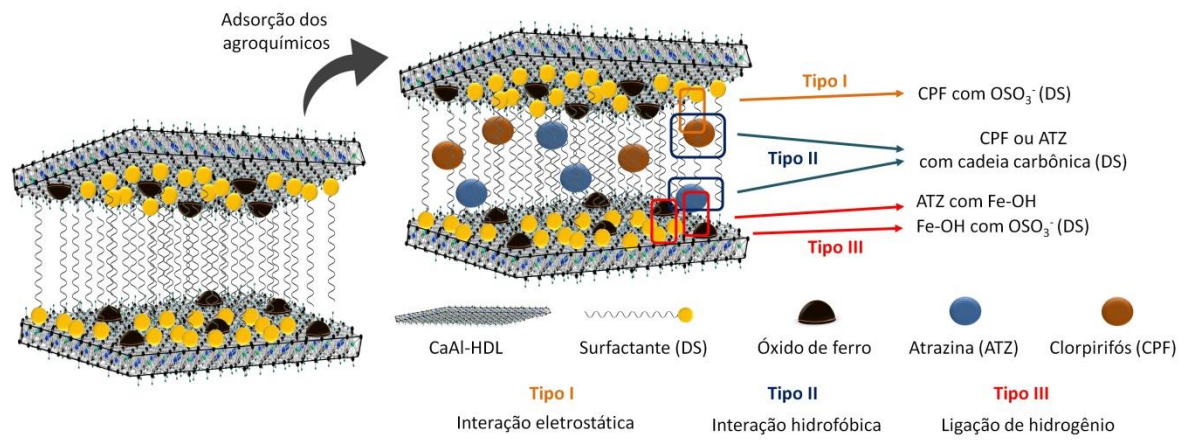
Preparo e avaliação da hidrocalumita-óxido de ferro magnético intercalado com dodecil sulfato para remoção dos agroquímicos atrazina e clorpirifós

RESUMO

O adsorvente magnético preparado com hidrocalumita - óxido de ferro (HC/Fe) modificado com dodecil sulfato (DS) foi examinado para a remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) da solução aquosa. O adsorvente HC-DS/Fe foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia Raman, difratometria de raios-X (DRX) e espectrometria de absorção atômica. Foram avaliados os efeitos da dose de adsorvente, tempo de contato, pH e concentração inicial de ATZ e CPF. O HC-DS/Fe apresentou capacidade máxima de adsorção para ATZ de $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ (30 min) e para CPF de $72,9 \text{ mg g}^{-1}$ (210 min) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A variação da energia de Gibbs para HC-DS/Fe durante a adsorção da ATZ foi de $-48,78$ a $-53,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para o CPF de $-55,79$ a $-59,28 \text{ kJ mol}^{-1}$, sugerindo a espontaneidade do processo de adsorção. O valor positivo de ΔH sugere um processo endotérmico para a interação de ATZ e CPF no HC-DS/Fe. Este adsorvente apresentou resultados satisfatórios quando utilizado no tratamento de uma amostra de água do rio, fortificada com os agroquímicos clorpirifós, atrazina, tiametoxam e acetamiprido.

Palavras-chave: Hidrocalumita intercalada com surfactantes, Isotermas de adsorção; Cinética; Agroquímico.

RESUMO GRÁFICO



1. INTRODUÇÃO

Inseticidas e herbicidas são compostos químicos de alta toxicidade que atuam em sistemas de produção agrícola, no controle de insetos e ervas daninhas. [1] O herbicida atrazina (ATZ), um tipo de triazina, é amplamente utilizado no controle de plantas daninhas na produção de milho e cana-de-açúcar. [2,3] A ATZ é considerada uma base fraca ($pK_a = 1,7$), com solubilidade na água é de 32 mg L^{-1} . [4] Possui grande potencial de lixiviação e alta estabilidade química em solos e águas. [5,6] Além disso, sua presença pode causar efeitos tóxicos em seres humanos e microorganismos. [7] O clorpirifós (CPF), um inseticida organofosforado, é registrado para o controle de vários insetos, que atacam diferentes culturas, como milho, soja, trigo, feijão, café e outros. [8] O CPF é considerado uma base muito fraca e apresenta baixa solubilidade em água ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$). [4] Além disso, podem causar efeitos tóxicos quando absorvidos, pois atuam no sistema nervoso causando náuseas, tonturas e confusão, e em exposições muito altas, paralisia respiratória e morte. [9]

Um grande número de agroquímicos (atrazina, tiametoxam, acetamiprido e outros) pode ser transportado dissolvido em água, contaminando a água superficial e as águas subterrâneas. Alguns agroquímicos, como os clorpirifós, têm alta afinidade com a matéria orgânica do solo, não sendo um potencial contaminante das águas subterrâneas, mas um contaminante das águas superficiais quando transportados superficialmente associados à matéria orgânica do solo. [10]

Vários estudos que envolvem a remoção de agroquímicos de água utilizam a absorção em materiais como carvão ativado [11] resíduos orgânicos, [12–14] solo, [15–17] minerais quimicamente modificados, [18–20] nanotubos de carbono, [6,21,22] entre outros, sendo um método eficaz, fácil de manusear e eficiente.

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), como a hidrocalumita (HC), com uma estrutura bidimensional composta por Ca^{2+} , Al^{3+} e OH^- , podem ser obtidos a partir da produção de cimento e refinaria de bauxita. [23,24] A HC permite a incorporação de surfactantes aniônicos como o dodecil sulfato (DS) em sua região interlamelar, tornando-o um organocompósito. [25,26] A natureza hidrofóbica e a acessibilidade da região interlamelar dos organocompósitos tornam esses materiais candidatos promissores para a adsorção dos agroquímicos da solução. [20,25,27] Além disso, a incorporação de óxido de ferro no HDL garante a fácil remoção do adsorvente da

solução aquosa pela aplicação de um campo magnético, o que reduz os custos e o tempo gasto na recuperação do material adsorvente. [28]

Neste trabalho foi preparado o organocompósito feito de hidrocalumita (HC) intercalado com o surfactante dodecil sulfato (DS) e óxido de ferro magnético (HC-DS/Fe). Os agroquímicos ATZ e CPF foram estudados em suas formas não iônicas e a remoção da solução aquosa pode ocorrer por meio de interações com DS e com o óxido de ferro contidos no espaço interlamelar da HC. Para melhor de nosso conhecimento, o adsorvente HC-DS/Fe sintetizado neste trabalho não foi relatado na literatura, assim como seu uso na adsorção de agroquímicos de soluções aquosas. Na literatura, é escasso o uso de HDLs para remoção de agroquímicos, principalmente quando associados a propriedades magnéticas. Assim, as seguintes etapas foram avaliadas neste estudo: (1) sintetizar o organocompósito com o surfactante dodecil sulfato (DS) intercalado na HC, aliado às propriedades magnéticas do óxido de ferro, (2) propor um possível mecanismo de interação entre o ATZ ou CPF com o HC-DS/Fe e (3) avaliar o desempenho de adsorção do HC-DS/Fe na remoção de diferentes grupos de agroquímicos de uma amostra de água do rio, ou seja, ATZ (triazina) e CPF (organofosfato) com os neonicotinóides, tiametoxam (TMT) e acetamiprido (ACM).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (NaOH, NaCl, CaCl₂, AlCl₃.6H₂O, FeCl₃.6H₂O, FeSO₄.7H₂O, dodecil sulfato de sódio (C₁₂H₂₅NaO₄S, Sigma Aldrich) em água deionizada de alta pureza produzida por um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA). Os agroquímicos utilizados foram Atrazina (C₈H₁₄ClN₅, Sigma Aldrich), Clorpirifós (C₉H₁₁Cl₃NO₃PS, Sigma Aldrich), Acetamiprido (C₁₀H₁₁ClN₄, Sigma Aldrich) e Tiametoxam (C₈H₁₀ClN₅O₃S, Sigma Aldrich). A solução estoque de Atrazina (1000 mg L⁻¹) e Clorpirifós (1000 mg L⁻¹) foi preparada usando acetona. A solução estoque de tiametoxam (1000 mg L⁻¹) e acetamiprido (1000 mg L⁻¹) foi preparada em água deionizada. Todas as soluções de

estoque foram mantidas a 4 °C e protegidas da luz para evitar a degradação agroquímica.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo do óxido de ferro

O óxido de ferro usado na síntese do organocompósito HC-DS/Fe foi sintetizado de acordo com o método descrito por TOLEDO et al, 2011. Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi aquecida a 70 °C. Em seguida, 120 mL de NaOH 5 mol L^{-1} foi adicionado para precipitar o óxido de ferro. O sólido obtido foi lavado com água até pH 7,0 e depois seco a 70 °C durante 18 horas.

2.2.2. Preparo do HC-DS/Fe

O preparo do HC-DS/Fe foi realizada pelo método de co-precipitação, na razão molar de Ca:Al igual a 3:1, nas razões molares Ca:DS de 10:0; 10:1; 10:2; 10:3; 10:4 e 10:5 e na porcentagem mássica de óxido de ferro: CaCl_2 de 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0%. O adsorvente obtido foi marcado como X-HC-DS/Fe-Y, onde X = 100; 101; 102; 103, 104 e 105 representam as razões de Ca:DS e Y = 2,5; 5; 10; 20 e 30 representam as porcentagens de óxido de ferro da relação óxido de ferro: CaCl_2 .

Assim, na síntese do 103-HC-DS/Fe-5, uma solução contendo 1,1099 g de CaCl_2 e 0,8048 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diluída em 100 ml de água deionizada foi adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica (Gilson®, modelo Minipuls 3) em um fluxo de 1 ml min^{-1} a 300 ml de uma solução contendo 1,2000 g de NaOH , 0,8652 g de dodecil sulfato de sódio (SDS) e 0,0554 g de óxido de ferro sob agitação. Após este período, o precipitado formado permaneceu sob agitação por 18 horas, sendo posteriormente filtrado, mantido em estufa a 70 °C por 12 h, macerado e passado por uma peneira de 200 mesh (0,074 mm).

2.2.3. Caracterização do HC-DS/Fe

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (Varian 660-IR) na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR. Nas análises de espalhamento Raman, foi utilizado o espectrômetro Renishaw InVia micro Raman, laser de argônio (785,0 nm) e objetiva 50x (NA = 0,75), que corresponde a um ponto de aproximadamente 1 μm de diâmetro e resolução espectral de 1 cm^{-1} . Devido ao efeito da fluorescência, as potências utilizadas nas dispersões Raman não excederam 1,6 mW. Na difração de raios X (D8 DISCOVER (BRUKER)), foi utilizada radiação Cu- α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com variação angular de 1-50° (2 θ). Para determinar o teor de cálcio, alumínio e ferro nos adsorventes, foram adicionados 12 mL de água régia, $\text{HNO}_3\text{:HCl}$ (1:3 v/v), a amostras de 0,100 g de cada material (HC, HC-DS e HC- DS/Fe). Posteriormente, as amostras foram submetidas à digestão em forno industrial de microondas (Milestone) em duas etapas de aquecimento, a primeira com inclinação de aquecimento de 10 min a 220 °C (1200 W) e a segunda etapa mantendo a mesma temperatura por 20 min. (1200 W). Depois disso, as amostras digeridas foram diluídas e a concentração do metal determinada por espectrometria de absorção atômica.

Os agroquímicos foram analisados em um cromatógrafo líquido AGILENT, modelo 1260 (infinite), equipado com detector de matriz linear (HPLC-DAD) no comprimento de onda de 200, 222, 252 e 245 nm para CPF, ATZ, TMT e ACM, respectivamente. A coluna utilizada foi uma fase reversa Zorbax Eclipse Plus® C18 (4,6 x 150 mm, 5,0 μm). As condições de execução foram na proporção de água:acetonitrila (40:60) (v/v) para ATZ, com tempo de retenção de 5,3 minutos; água:acetonitrila (20:80) (v/v) para CPF, com tempo de retenção de 9,9 minutos e água:metanol (45:55) (v/v) para TMT e ACM, com tempo de retenção de 3,2 e 4,1, respectivamente. A temperatura da coluna foi de 30 °C, a velocidade da fase móvel de 1,0 mL min^{-1} e o volume de injeção foi de 20 μL . A faixa linear de trabalho foi de 0,050 a 2,000 mg L^{-1} para todos os agroquímicos com $R^2 \geq 0,998$ (Figura A1 no ANEXO B). O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foi calculado de acordo com o método baseado em parâmetros da curva analítica, ou seja, o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica multiplicado por 3,3 para LD ou 10 para LQ. [30] Os valores encontrados para LD e LQ foram de 0,4 e 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, 7,1 e

23,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para CPF, 0,7 e 2,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ACM e 1,1 e 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para TMT, respectivamente.

2.2.4. Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção de ATZ e CPF foram realizados em batelada, em banho de temperatura controlada. Os experimentos foram realizados em triplicata, utilizando 10,0 mL de soluções de 10 mg L^{-1} de ATZ ou 25 mg L^{-1} de CPF em pH igual a 7. No estudo da razão molar de cálcio:dodecil sulfato (Ca:DS) e na porcentagem mássica de óxido de ferro: cloreto de cálcio (Fe:CaCl₂), uma dose de adsorvente de 4,0 g L^{-1} foi utilizado nas soluções de ATZ e 0,5 g L^{-1} nas soluções de CPF. O efeito da dose do adsorvente foi avaliado variando a quantidade de massa de adsorvente de 10 a 100 mg para ATZ e de 1 a 40 mg para CPF. No estudo cinético, foi utilizada a dose ideal do adsorvente, e as amostras contendo ATZ e CPF foram mantidas sob agitação por diferentes tempos (10-420 minutos). Os estudos de isotermas foram realizados utilizando soluções de ATZ nas concentrações de 0,1 mg L^{-1} ($4,7 \times 10^{-4}$ mmol L^{-1}) a 75,0 mg L^{-1} ($3,5 \times 10^{-1}$ mmol L^{-1}) ou CPF nas concentrações de 0,1 mg L^{-1} ($2,8 \times 10^{-4}$ mmol L^{-1}) a 100,0 mg L^{-1} ($3,8 \times 10^{-1}$ mmol L^{-1}). Para avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção, as isotermas foram conduzidas por 4 horas nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C. Após obter as condições ideais, o adsorvente (HC, 103-HC-DS ou 103-HC-DS/Fe-5) foi aplicado em uma amostra de água de rio fortificada com a mistura de 0,1 ou 1,0 mg L^{-1} de cada um dos agroquímicos (CPF, ATZ, TMT e ACM).

2.2.5. Dessorção

No processo de adsorção/dessorção do adsorvente (103-HC-DS/Fe-5) para a remoção de ATZ e CPF, foram realizados estudos com três ciclos consecutivos. Em cada ciclo, 350 mg ou 50 mg do adsorvente foram adicionados em 50 mL de soluções contendo 10 mg L^{-1} de ATZ ou 25 mg L^{-1} de CPF, respectivamente, mantidos sob agitação por 4 h. Em seguida, o adsorvente saturado com ATZ ou CPF foi separado da solução por magnetização, lavado com água deionizada e colocado em contato com 10 mL de solução dessorvedora de etanol e mantido sob agitação por 4 h. A concentração de ATZ e CPF foi determinada em cada ciclo por HPLC-DAD. Após cada ciclo de

dessorção, o adsorvente foi lavado com água deionizada para fornecer o condicionamento para o próximo ciclo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do óxido de ferro

Nos difratogramas da Figura 1, pode-se observar que os picos de 25,2 Å (002) e 12,5 Å (004) para a distância interlamelar de 104-HC-DS foram mantidos em todas as proporções de óxido de ferro estudadas. [31,32] No difratograma, são observados picos de 2,9 Å (220) e 2,5 Å (311) para o óxido de ferro. [28] Observa-se que os picos relacionados ao óxido de ferro têm sua intensidade de sinal aumentada com o aumento da quantidade de óxido de ferro. Portanto, o óxido de ferro não alterou a distância interlamelar do 104-HC-DS e sua deposição pode ocorrer nas lamelas da HC.

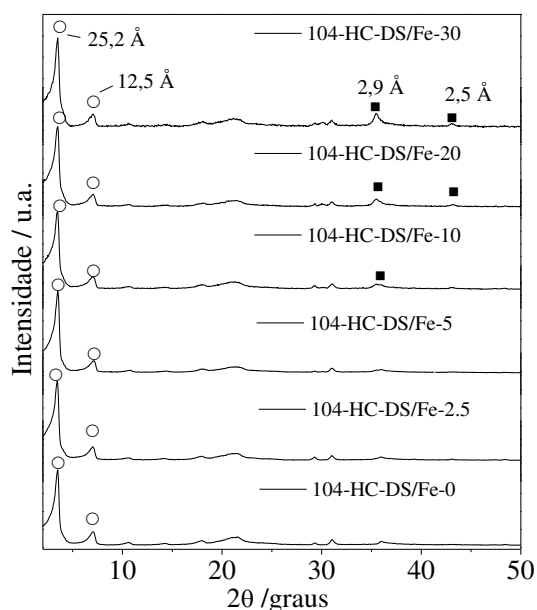


Figura 1. Difratogramas de raios-X do 104-HC-DS/Fe-Y, em que Y são as porcentagens de massa de óxido de ferro. ○ 104-HC-DS; ■ Óxido de ferro.

Na figura 2 observa-se que o óxido de ferro puro apresenta baixa capacidade de adsorção, com valores de 3,0 e 4,7% para ATZ e CPF, respectivamente. O aumento na quantidade de óxido de ferro até a proporção de 5,0% (104-HC-DS/Fe-5) permite um

ganho de adsorção mais pronunciado para ATZ do que para CPF, ou seja, 8,4% e 63,9% no 104-HC-DS/Fe-0 a 43,3% e 79,2% no 104-HC-DS/Fe-5, respectivamente. O óxido de ferro presente em grandes quantidades (104-HC-DS / Fe-10, 20 ou 30) possivelmente obstrui os locais de adsorção, reduzindo a capacidade de adsorção dos agroquímicos. Assim, nos estudos posteriores, a proporção de 5,0% de óxido de ferro foi utilizada para a remoção dos agroquímicos da solução aquosa.

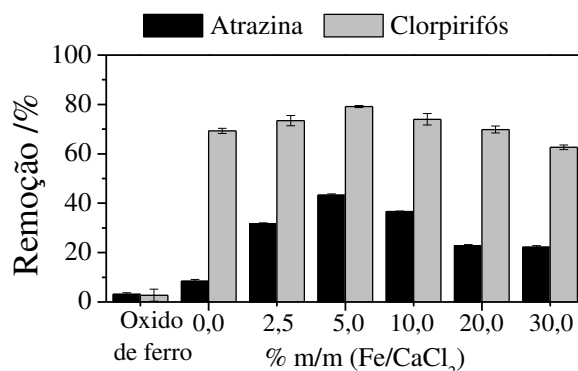


Figura 2. Remoção dos agroquímicos ATZ e CPF pelo 104-HC-DS-Fe-Y, onde Y são as porcentagens de massa de ferro. Condições experimentais: tempo de agitação de 7 h, solução no pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 4 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 0,5 g L⁻¹.

3.2. Efeito do dodecil sulfato

Nos difratogramas da Figura 3, verifica-se no 100-HC-DS/Fe-5 (HC sem DS) a presença dos picos de difração 7,9 Å (11,20°), 3,9 Å (22,70°) e 3,8 Å (23,20°), referindo-se a HC intercalada com cloreto no seu espaço interlamelar (HC-Cl). [33] Nos adsorventes 101-HC-DS/Fe-5 e 102-HC-DS/Fe-5, a presença de DS na HC diminui a intensidade do pico de 7,90 Å (11,20°) do HC-Cl e aumenta a intensidade do pico 32,7 Å (2,70°) do HC-DS. Este pico refere-se possivelmente a uma bicamada de DS distribuída na orientação de 40° em relação ao plano da HC. O aumento do DS na solução (103-HC-DS/Fe-5, 104-HC-DS/Fe-5 e 105-HC-DS/Fe-5) desloca o pico de 32,7 Å (2,70°) para 25,2 Å (3,50°), devido à formação de uma possível estrutura de monocamada de DS em uma orientação de 90° em relação ao plano da HC. [31,32] Na síntese do 105-HC-DS/Fe-5, onde há excesso de DS na solução, ocorre a formação de

dodecil sulfato de cálcio (CaDS), que é verificado no difratograma pelos picos com distâncias de 30,5 Å (2,90°), 15,2 Å (5,85°) e 10,1 Å (8,80°). [34]

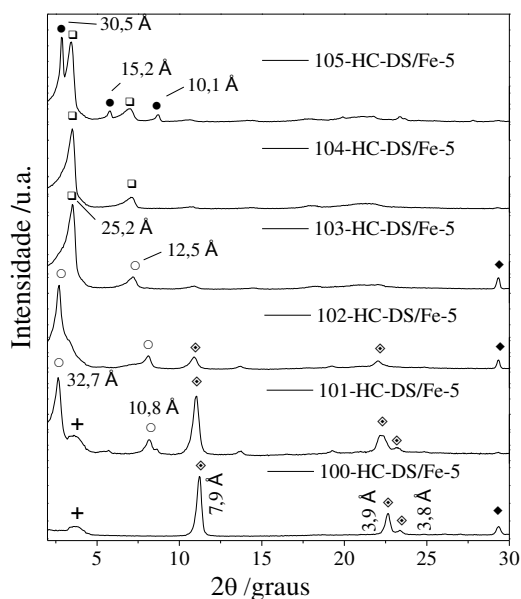


Figura 3. Difratogramas de raios-X do X-HC-DS/Fe-5, em que X são as razões molares de Ca:DS. ○ Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS) em um ângulo de 45°; □ Hidrocalumita intercalada com dodecil sulfato (HC-DS) em um ângulo de 90°; ● Dodecil sulfato de cálcio (CaDS); ◇ Hidrocalumita intercalada com cloreto (HC); + Sinal do aparelho; ◆ Carbonato de cálcio (CaCO₃).

Na Figura 4, pode-se observar que do 100-HC-DS/Fe-5 ao 103-HC-DS/Fe-5 ocorre um ganho na adsorção de ATZ e CPF da solução, ou seja, 6,7% e 53,7% no 100-HC-DS/Fe-5 a 46,0% e 75,0% no 103-HC-DS/Fe-5, respectivamente. Para o adsorvente 105-HC-DS/Fe-5, foram encontrados valores de remoção de 30,3% de ATZ e 58,6% de CPF, sendo estes valores inferiores aos encontrados pelo 103-HC-DS/Fe-5. Isto ocorre devido o CaDS formado durante a síntese do 105-HC-DS/Fe-5 não adsorver a ATZ e o CPF da solução aquosa, ocasionando na redução da porcentagem de remoção dos agroquímicos. Portanto, o DS quando presente na região interlamelar da HC, resulta em uma melhora significativa na remoção dos agroquímicos ATZ e CPF da solução.

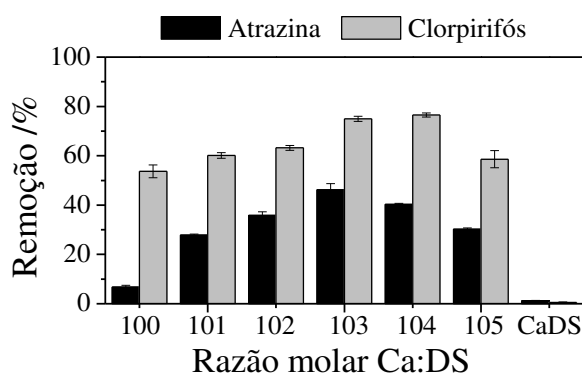


Figura 4. Remoção dos agroquímicos ATZ e CPF pelo X-HC-DS/Fe-5, onde X são as razões molares entre Ca:DS. Condições experimentais: tempo de agitação de 7 h, solução no pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 4 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 0,5 g L⁻¹.

3.3. Caracterização do material

A Tabela A1 (ANEXO B) resume algumas informações elementares dos adsorventes HC, 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5, que apresentam a razão molar Ca:Al de 2,85:1; 2,74:1 e 2,79:1, respectivamente. O 103-HC-DS/Fe-5 mostrou que a presença de ferro não alterou a razão molar de Ca:Al, aproximando-se da proporção de 3:1 das soluções precursoras.

Na Figura 5 encontram-se os espectros de infravermelho do 103-HC-DS/Fe-5, ATZ e CPF separadamente e do 103-HC-DS/Fe-5 com ATZ (Figura 5-A) ou CPF (Figura 5-B) que se encontram adsorvidos. As estruturas químicas de ATZ e CPF são mostradas na Figura A2 do ANEXO B. A Figura 5-A mostra que a banda de 1540 cm⁻¹ referente ao estiramento C = N do anel de triazina da ATZ [35] foi deslocada para 1580 cm⁻¹ no espectro do 103-HC-DS/Fe-5 contendo ATZ adsorvido. Esse deslocamento ocorre devido a uma provável interação do C = N do ATZ com a cadeia carbônica do DS. Em estudos anteriores, vimos que a adsorção de ATZ aumenta quando o óxido de ferro é adicionado ao HC-DS (103-HC-DS/Fe-5). Isto ocorre possivelmente devido às interações das ligações de hidrogênio entre os grupos amino da cadeia lateral (NH) da ATZ com o grupo Fe-OH do óxido de ferro. [36] A presença da banda de estiramento N-H dos grupos amino da ATZ não foi observada na região próxima a 3252 cm⁻¹ no espectro da 103-HC-DS/Fe-5 com ATZ, pois nesta região houve um alargamento do espectro devido a presença de moléculas de água no adsorvente.

A Figura 5-B mostra um deslocamento da banda em 1195 cm^{-1} do grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ [37] do 103-HC-DS/Fe-5 para 1201 cm^{-1} após adsorção do CPF. Isso indica que ocorreu uma alteração no modo vibracional do grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS, após a adsorção do CPF no material. Essa e outras interações entre DS e CPF também puderam ser melhor analisadas nos estudos realizados por espectroscopia Raman nas Figuras 6 e 7.

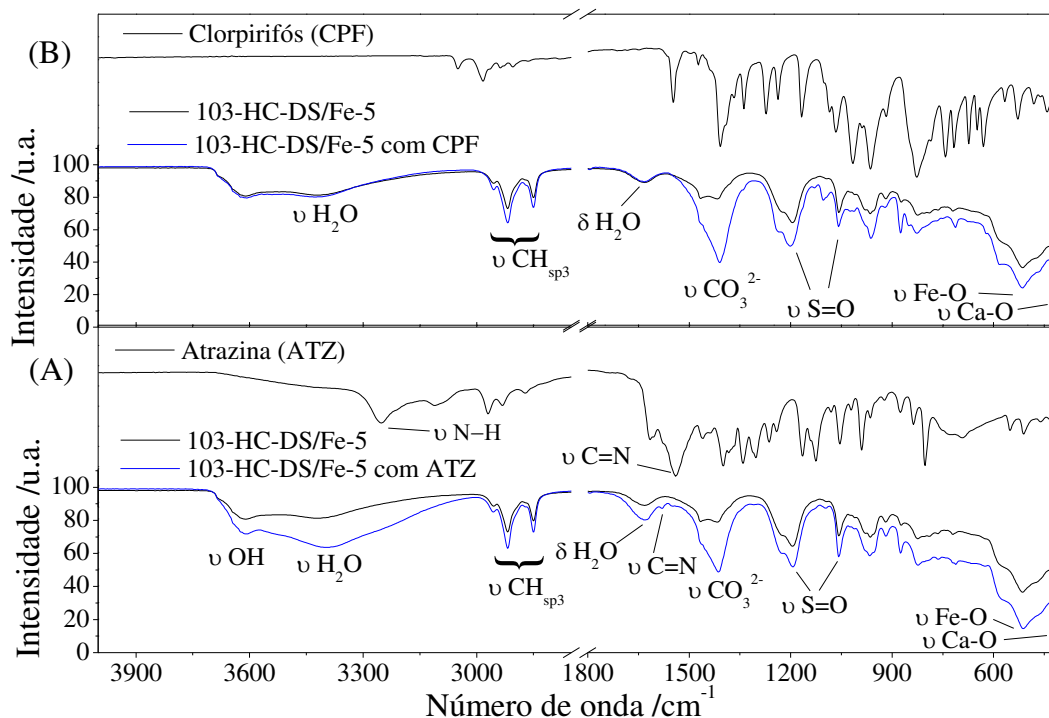


Figura 5. Espectro de infravermelho do 103-HC-DS/Fe-5 e dos agroquímicos antes e após a (A) Remoção de ATZ e (B) Remoção de CPF.

Os picos mais intensos obtidos nos espectros Raman da Figura 6 estão representados na Tabela A2 (ANEXO B) com seus respectivos modos vibracionais, conforme descrito na literatura. [7,12,15,25,38–40] A Figura 6-A mostra que entre o espectro Raman do 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5 ocorrem diferenças em alguns de seus sinais. Nestes espectros observamos mudanças dos picos primários 1132 e 1297 cm^{-1} do DS que se referem aos modos vibracionais C-C e S=O, e um deslocamento da banda de 675 cm^{-1} do óxido de ferro puro para 667 cm^{-1} no 103-HC-DS/Fe-5. Isso indica a presença de interações entre o óxido de ferro e o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS no 103-

HC-DS/Fe-5. Isso indica a presença de interações entre o óxido de ferro e o grupo OSO_3^- do DS no 103-HC-DS/Fe-5.

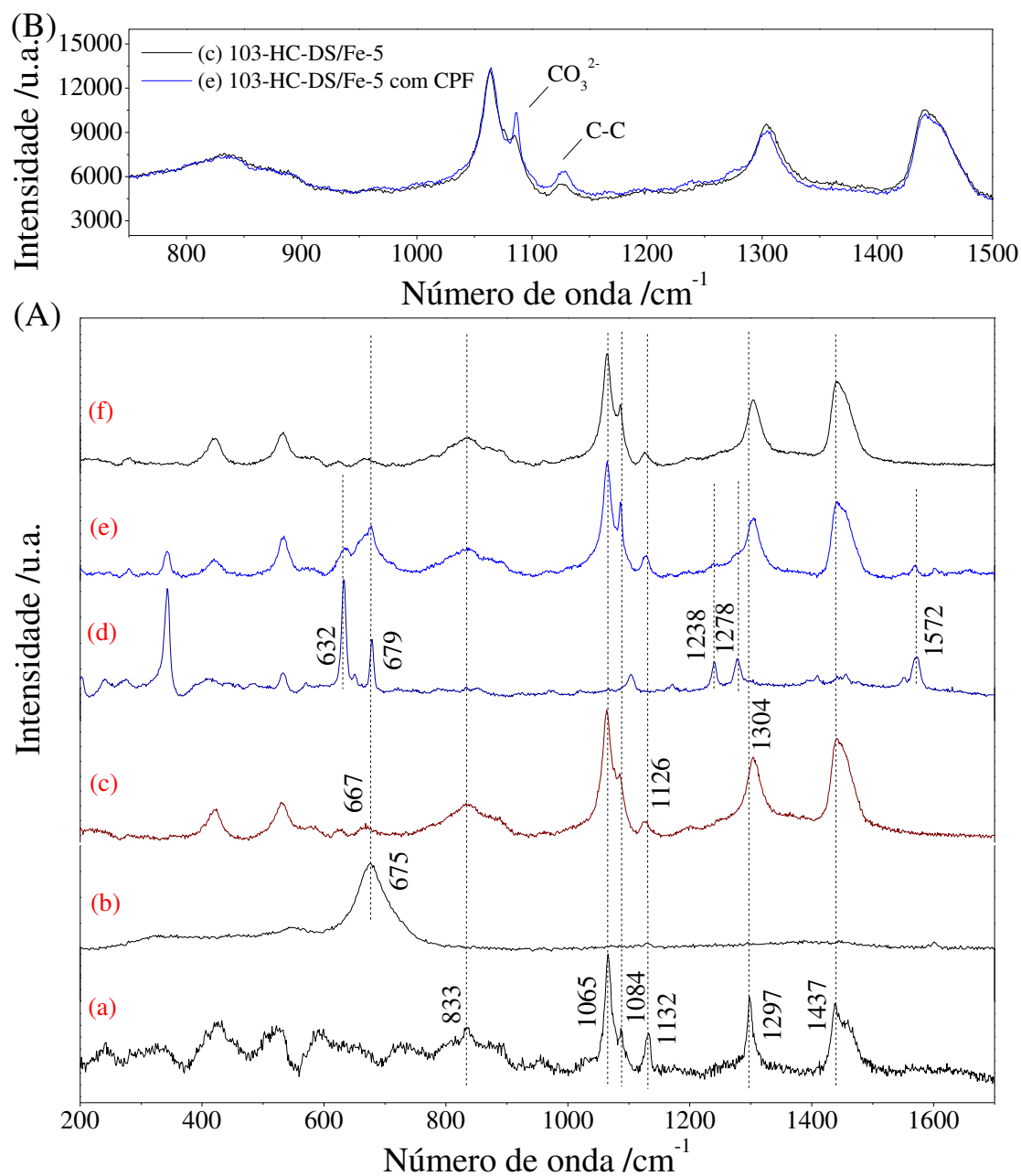


Figura 6. (A) Espectro Raman do (a) 103-HC-DS, (b) óxido de ferro, (c) 103-HC-DS/Fe-5, (d) CPF, (e) 103-HC-DS/Fe-5 com CPF; (f) 103-HC-DS/Fe-5 com ATZ; (B) Espectro Raman comparativo do 103-HC-DS/Fe-5 e 103-HC-DS/Fe-5 com CPF.

Na Figura 6-A, não foram observadas alterações nas posições dos picos após adsorção de ATZ ou CPF no 103-HC-DS/Fe-5. No entanto, na Figura 6-B, observou-se

que na sobreposição dos espectros 103-HC-DS/Fe-5 e 103-HC-DS/Fe-5 com CPF, ocorre um aumento na intensidade relativa do pico referente ao estiramento C-C do DS. Além disso, outra mudança nos sinais desses espectros (103-HC-DS/Fe-5 e 103-HC-DS/Fe-5 com CPF) também foi encontrado na Figura 7, onde uma análise mais detalhada foi feita por meio do método de deconvolução do espectro Raman na região de 950 a 1150 cm^{-1} .

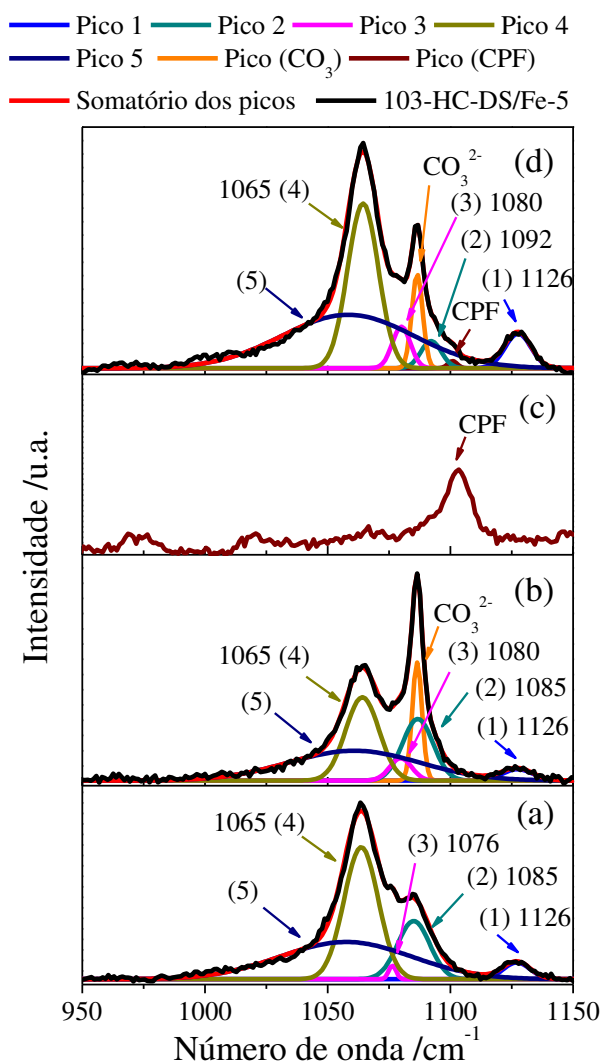


Figura 7. Deconvolução do Espectro Raman do (a) 103-HC-DS/Fe-5, (b) 103-HC-DS/Fe-5 seco, depois de ser mantido em solução aquosa por 7 hs; (c) CPF; (d) 103-HC-DS/Fe-5 com CPF.

Nas Figuras 7-b e 7-d, verificou-se que após o 103-HC-DS/Fe-5 ser mantido em solução aquosa, um pico aparece em 1086 cm^{-1} referente a presença de carbonato

formado pela absorção de CO_2 do ar e um deslocamento do o pico de 1076 cm^{-1} (Figura 7-a) para 1080 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{S}=\text{O}$ do DS. Esse deslocamento ocorre devido a interações entre o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS e as moléculas de água adsorvidas no HDL. Na adsorção de CPF no 103-HC-DS/Fe-5, verifica-se que o pico correspondente ao $\text{S}=\text{O}$ é deslocado de 1084 cm^{-1} (Figura 7-a) para 1092 cm^{-1} (Figura 7-d), indicando uma interação entre o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS com o CPF adsorvido no 103-HC-DS/Fe-5. Portanto, alterações nos sinais do DS após a adsorção do CPF no 103-HC-DS/Fe-5 confirmam que o CPF é retido no composto orgânico por interação hidrofóbica com a cadeia carbônica do DS e também por interação com o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS.

3.4. Efeito da dose e pH

Na remoção dos agroquímicos ATZ e CPF foram avaliadas diferentes dosagens do 103-HC-DS/Fe-5. Na Figura A3-A (ANEXO B), observou-se uma remoção de ATZ de 75,5% para a dose de $7,0 \text{ g L}^{-1}$. Dosagens superiores a $7,0 \text{ g L}^{-1}$ não apresentaram aumento na remoção, sendo a dose de $7,0 \text{ g L}^{-1}$ definida para os estudos subsequentes de adsorção da ATZ. A Figura A3-B (ANEXO B) mostra uma remoção de 99,0% de CPF para a dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Acima de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, a porcentagem de remoção do CPF permaneceu constante, sendo a dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ definida para os estudos subsequentes de adsorção do CPF.

O estudo de pH na remoção de ATZ e CPF pelo 103-HC-DS/Fe-5 foi avaliado na faixa de pH de 4 e 11 (Figura 8). A ATZ (base fraca) com $\text{pK}_a = 1,7$ e CPF (base muito fraca) estão em formas não iônicas nos valores de $\text{pH} \geq 4$. Portanto, os agroquímicos ATZ e CPF são removidos da solução em suas formas não iônicas por interação com 103-HC-DS/Fe-5. Na faixa de pH de 4 e 11, a remoção de ATZ e CPF permaneceu praticamente constante, sendo 73,5% e 99,0%, respectivamente. Na caracterização por infravermelho e Raman, observamos que o processo de adsorção de ATZ e CPF com 103-HC-DS/Fe-5 ocorre principalmente por interação hidrofóbica com a cadeia carbônica do DS. Portanto, devido ao caráter hidrofóbico envolvido na adsorção, a remoção de ATZ e CPF não alterou na faixa de pH de 4 a 11.

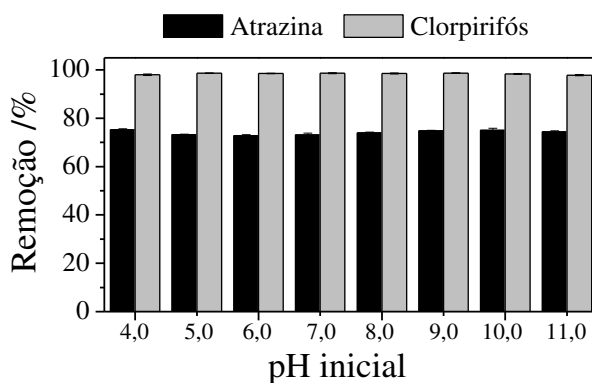


Figura 8. Efeito do pH na remoção dos agroquímicos ATZ e CPF pelo 103-HC-DS/Fe-5. Condições experimentais: tempo de agitação de 7 h e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 7 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 1,0 g L⁻¹.

3.5. Cinética de adsorção

A Figura 9-A mostra que a remoção da ATZ permanece constante a partir de 60 minutos para todas as concentrações estudadas, alcançando uma remoção de 60,0% a 75,3% em concentrações de 1 a 25 mg L⁻¹, respectivamente. Na Figura 9-B, a remoção do CPF foi mantida constante a partir de 60 minutos para a concentração de 1 mg L⁻¹ e constante a partir de 210 minutos para as concentrações de 5 a 25 mg L⁻¹, obtendo-se uma remoção de cerca de 99% para todas as concentrações estudadas. O adsorvente 103-HC-DS/Fe-5 foi eficiente na remoção dos agroquímicos ATZ e CPF, independentemente da concentração presente na solução aquosa.

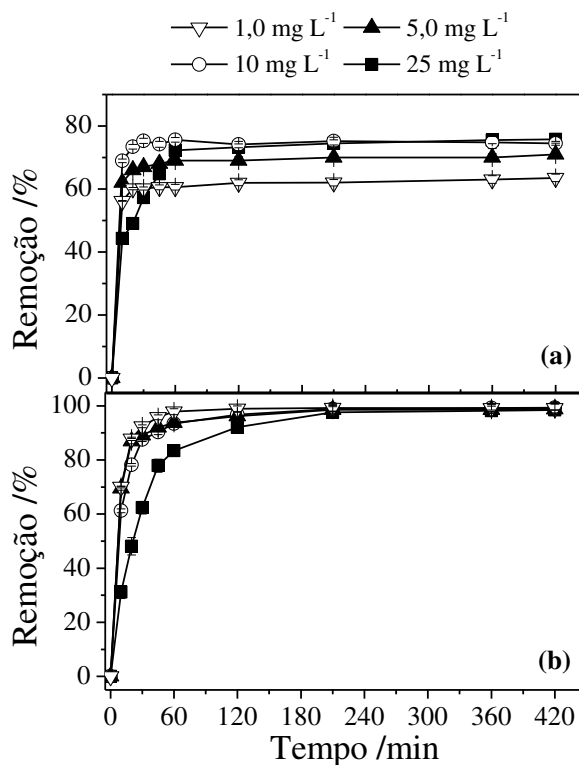


Figura 9. Cinética de adsorção da remoção de (a) ATZ em diferentes concentrações e (b) CPF em diferentes concentrações. Condições experimentais: solução com pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 7 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 1,0 g L⁻¹.

Neste estudo, modelos cinéticos foram aplicados na remoção dos agroquímicos ATZ e CPF nas concentrações de 1, 5, 10 e 25 mg L⁻¹. Os modelos utilizados foram pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e pseudo-n ordem. Esses modelos de cinética na forma não linear foram aplicados usando a capacidade de adsorção determinada experimentalmente ($q_{e \text{ exp}}$), que pode ser melhor representada pela fração das capacidades de adsorção ($q_t/q_{e \text{ exp}}$), como mostrado nas equações 1, 2 e 3, respectivamente. As equações 1, 2 e 3 devem ser usadas com a fração das capacidades de adsorção ($q_t/q_{e \text{ exp}}$) contendo valores abaixo de 1, ou seja, com os dados cinéticos obtidos antes do equilíbrio.[41]

$$\frac{q_t}{q_{exp}} = 1 - \exp(-k_1 t) \quad (1)$$

$$\frac{q_t}{q_{exp}} = \frac{k_2^* t}{1 + k_2^* t} \quad (2)$$

$$\frac{q_t}{q_{exp}} = 1 - (1 + k_n^* t)^{\frac{1}{1-n}} \quad (3)$$

onde $k_2^* = k_2 q_e$; $k_n^* = (n-1)q_e(n-1)k_n$; q_t e $q_{e\ exp}$ (mg g^{-1}) são quantidades adsorvidas de agroquímicos por unidade de massa no tempo t e obtidas experimentalmente em equilíbrio, respectivamente; k_1 , k_2^* e k_n^* (min^{-1}) são as constantes de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo- n ordem; n é a ordem cinética da adsorção.

Para compreender melhor os mecanismos de adsorção e prever a taxa de controle em cada etapa, foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (equação 4) na concentração de 10 mg L^{-1} . [42]

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (4)$$

onde q_t é quantidade adsorvida de agroquímico por unidade de massa no tempo t ; k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) é a constante de difusão intrapartícula e C é a espessura da camada limite da adsorção.

Os modelos cinéticos foram aplicados para a remoção de agroquímicos ATZ e CPF usando os dados cinéticos obtidos abaixo de 60 minutos ($q_t/q_{e\ exp} < 1$), como mostrado na Figura A4 (ANEXO B). Na tabela 1 pode-se observar que os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem têm coeficientes de determinação (R^2) maior que 0,92 para algumas concentrações de agroquímicos. Embora essas concentrações sejam bem ajustadas a R^2 , sua distribuição de resíduos ao longo do tempo não segue a aleatoriedade e não pode explicar adequadamente o comportamento de adsorção cinética.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção de atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) nas concentrações de 1, 5, 10 e 25 mg L⁻¹. (T = 25 °C)

Agroquímicos	Concentração /mg L ⁻¹	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Pseudo-n ordem		
		k ₁ /min ⁻¹	R ²	k ₂ [*] /min ⁻¹	R ²	kn [*] /min ⁻¹	n	R ²
ATZ	1,00	2,01 x10 ⁻¹	-2,14	6,72 x10 ⁻¹	0,65	4,26	2,73	0,91
	5,00	1,88 x10 ⁻¹	-0,73	6,11 x10 ⁻¹	0,93	1,43	2,34	0,99
	10,00	2,38 x10 ⁻¹	0,75	1,19	0,89	3,21 x10 ⁻¹	1,59	0,96
	25,00	5,68 x10 ⁻²	0,64	1,21 x10 ⁻¹	0,87	9,44 x10 ⁻²	1,86	0,84
CPF	1,00	1,46 x10 ⁻¹	0,55	4,32 x10 ⁻¹	0,95	2,43 x10 ⁻¹	1,77	0,97
	5,00	1,11 x10 ⁻¹	0,71	2,77 x10 ⁻¹	0,94	1,41 x10 ⁻¹	1,70	0,96
	10,00	8,20 x10 ⁻²	0,83	1,86 x10 ⁻¹	0,96	7,88 x10 ⁻²	1,60	0,99
	25,00	3,40 x10 ⁻²	0,99	5,84 x10 ⁻²	0,92	5,11 x10 ⁻³	1,14	0,99

O modelo de pseudo-n ordem foi o mais adequado para descrever a adsorção de ATZ e CPF por 103-HC-DS/Fe-5, apresentando um bom ajuste ($R^2 > 0,91$) para todas as concentrações de agroquímicos e com resíduos distribuídos satisfatoriamente ao longo do tempo. Os valores da ordem cinética de adsorção (n) diminuem com o aumento da concentração de CPF na faixa de 1 a 25 mg L⁻¹, com valores de 1,77 a 1,14, respectivamente. Os valores de ordem cinética de adsorção (n) para ATZ diminuíram de 1 para 10 mg L⁻¹, com valores de 2,73 para 1,59, respectivamente. Quando a concentração de ATZ aumentou de 10 mg L⁻¹ para 25 mg L⁻¹, o modelo de ordem n não se encaixou corretamente, o que pode ser observado pelo aumento do valor da ordem cinética (n). Isso mostra que, em baixas concentrações, há um aumento na taxa de adsorção do agroquímico pelo 103-HC-DS/Fe-5, bem como nos valores constantes de k_n^* , o que indica um aumento na taxa de adsorção quando a concentração diminui.

A Figura A5 (ANEXO B) mostra que o gráfico de q_t em função de $t^{0,5}$ possui uma característica multilinear, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em três estágios. A primeira etapa ocorreu de 10 a 30 minutos, sendo representada por uma inclinação maior, o que indica uma rápida adsorção na superfície externa do adsorvente. O segundo estágio ocorre de 30 a 60 minutos, uma adsorção gradual de ATZ ou CPF no 103-HC-DS/Fe-5, sendo a velocidade desse estágio controlada pelo processo de difusão intrapartícula. Na última etapa, após 60 minutos, os valores da taxa de adsorção diminuem, indicando uma redução no gradiente de concentração ou uma saturação do adsorvente. [43–46]

Na Tabela 2, foi obtido para a constante C do primeiro estágio da difusão intrapartícula o valor de 0,861 mg g⁻¹ min^{-0,5} para ATZ e 2,497 mg g⁻¹ min^{-0,5} para CPF. O valor de C diferente de zero para o primeiro estágio indica a presença de outros mecanismos envolvidos na etapa de adsorção rápida. Nas demais etapas, foram encontrados valores mais altos para a constante C , devido a uma camada limite resistente ao processo de difusão, o que proporciona uma redução na taxa de adsorção. [14,44,47]

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a difusão intrapartícula da adsorção de atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) na concentração de 10 mg L⁻¹. (T = 25 °C)

Modelo cinético	Constantes	ATZ	CPF
Difusão Intrapartícula	$k_{d1} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	$3,98 \times 10^{-2}$	1,13
	C	$8,61 \times 10^{-1}$	2,50
	R_1^2	0,98	0,99
	$k_{d2} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-1}$
	C	1,06	7,32
	R_2^2	0,99	0,99
	$k_{d3} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-2}$
	C	1,08	9,60
	R_3^2	0,93	0,90

3.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos agroquímicos ATZ e CPF podem ser representadas por modelos de isotermas como Langmuir e Freundlich, apresentados nas equações 5 e 6, respectivamente. [48]

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_F C_e^n \quad (6)$$

onde q_e (mmol g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e (mmol L⁻¹) a concentração residual em equilíbrio; q_{\max} (mmol g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção; k_L (L mmol⁻¹) refere-se à energia envolvida no processo de adsorção; k_F ((mmol g⁻¹)(L mmol⁻¹)^{1/n}) está relacionado à capacidade de adsorção do material; n refere-se à heterogeneidade das energias do sítio adsorptivo.

O gráfico experimental foi obtido pela plotagem de q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir e Freundlich foram obtidos pelo método de regressão não linear e apresentados na Tabela 3.

Na Tabela 3, os dados de equilíbrio de adsorção da ATZ e CPF pelo 103-HC-DS/Fe-5 foram ajustados aos dois modelos estudados, com o coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,98. Os valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos no modelo de Langmuir estavam entre 0,021 a 0,037 mmol g⁻¹ (4,53 a 7,98 mg g⁻¹) para ATZ e 0,208 a 0,389 mmol g⁻¹ (72,92 a 136,38 mg g⁻¹) para CPF, sendo que o maior valor foi obtido a 40 °C, indicando que a adsorção dos agroquímicos na 103-HC-DS/Fe-5 é mais favorável em temperaturas mais altas. As capacidades máximas de adsorção desses adsorventes apresentaram desempenho satisfatório para a remoção de ATZ e CPF em comparação com outros adsorventes (Tabela 4). [13,19,49–54]

No processo de adsorção de ATZ e CPF, a constante K_L do modelo Langmuir aumentou significativamente com o aumento da temperatura de 25 a 40 °C, obtendo valores de 6,447 a 17,447 L mmol⁻¹ para ATZ e 107,608 a 141,438 L mmol⁻¹ para CPF, respectivamente. Isso indica um ganho na energia de ligação adsorvato-adsorvente com o aumento da temperatura da solução. Para o modelo de Freundlich, o aumento de temperatura também proporcionou um aumento nos valores de K_F variando de 0,040 a 0,062 para ATZ e de 0,568 a 3,425 para CPF. Os valores de n também aumentaram com a temperatura de 0,519 a 0,657 para ATZ e 0,404 a 0,597 para CPF, sugerindo uma heterogeneidade na energia dos sítios de adsorção do adsorvente. [55]

Tabela 3. Parâmetros calculados a partir de modelos de isotermas para adsorção de atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF).

Agroquímicos	Temp. (K)	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
		$q_{\text{máx}}$ (mmol g ⁻¹)	k_L (L mmol ⁻¹)	R^2	k_F ((mmol g ⁻¹) (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	n	R^2
ATZ	298	2,10x10 ⁻²	6,45	0,99	4,00 x10 ⁻²	0,52	0,98
	303	2,30 x10 ⁻²	8,77	0,99	4,20 x10 ⁻²	0,55	0,99
	308	2,80 x10 ⁻²	13,50	0,99	4,80 x10 ⁻²	0,61	0,99
	313	3,70 x10 ⁻²	17,45	0,99	6,20 x10 ⁻²	0,66	0,99
CPF	298	2,08x10 ⁻¹	107,61	0,99	5,68x10 ⁻¹	0,40	0,98
	303	2,36x10 ⁻¹	121,40	0,99	7,64x10 ⁻¹	0,43	0,98
	308	2,78x10 ⁻¹	127,61	0,99	1,15	0,47	0,98
	313	3,89x10 ⁻¹	141,44	0,99	3,42	0,60	0,99

Tabela 4. Capacidade de remoção de agroquímicos por vários materiais e métodos.

Materiais	Condições experimentais			
	Dose (g L ⁻¹)	Agroquímico removido	Capacidade de remoção (mg g ⁻¹)	Ref.
Casca de <i>Eucalyptus tereticornis</i> L.	30,0	Imidacloprido; Atrazina	0,39; 0,94	[13]
Polímero	4,0	Atrazina	0,39	[54]
Montmorilonita com sais de amônio quaternários	2,5 - 5,0	Atrazina; Imazaquin	2,61; 3,63	[19]
Nanoargilas com biopolímeros	10,0	Imidacloprido; Tiametoxam; Atrazina	2,00; 1,67; 1,43	[49]
103-HC-DS/Fe-5	7,0	Atrazina	4,50	Este estudo
Biocarvão	0,036-0,071	Clorpirifós; Clorpirifós-metil	14,8;50,5	[50]
Biocarvão derivado da palha	-	Clorpirifós	16,6	[51]
Nanocelulose	2,0	Clorpirifós	12,32–7,25	[52]
Montmorilonita com sais de amônio quaternários	5,0	Clorpirifós; Penconazol	8,32; 6,33	[53]
103-HC-DS/Fe-5	1,0	Clorpirifós	72,90	Este estudo

3.7. Estudos termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, como energia de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) foram calculados a partir dos valores da constante de equilíbrio padrão k° obtida a partir da constante k_L da isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas. A constante k° é um parâmetro adimensional, sendo necessário corrigir o valor da constante k_L ($L \text{ mmol}^{-1}$) da isoterma de Langmuir, multiplicando seu valor pelo fator ($10^3 \times 55,5$) para obter os parâmetros de adsorção termodinâmica (ΔG , ΔH e ΔS). [56] Considerando a equação de Van Hoff, os valores de ΔH e ΔS foram determinados a partir da Equação 7.

$$\ln (k^\circ) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

onde k° é o parâmetro adimensional, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura (K), ΔG (kJ mol^{-1}) a energia de Gibbs, (ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a variação da entropia e ΔH (kJ mol^{-1}) a variação da entalpia do sistema. A relação entre ΔG , ΔH e ΔS é expressa pela Equação 8.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Na Tabela 5, os valores positivos de ΔH indicam um processo de adsorção endotérmica e valores inferiores a 20 kJ mol^{-1} , conforme encontrado para o CPF ($13,50 \text{ kJ mol}^{-1}$), indica que o processo de adsorção é a fisissorção, enquanto para o ATZ ($53,04 \text{ kJ mol}^{-1}$) o processo de quimissorção predomina. [25,57] O processo de fisissorção do CPF pelo 103-HC-DS/Fe é consistente com as caracterizações obtidas por espectroscopia no infravermelho e Raman, que mostram que o CPF é retido na cadeia carbônica do DS por interações hidrofóbicas e por interações com o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS. O ATZ é possivelmente adsorvido por interações hidrofóbicas e por ligação de hidrogênio entre os grupos amino de sua cadeia lateral (N-H) com o óxido de ferro do adsorvente. Isso pode fornecer uma forte interação entre o ATZ e o óxido de ferro, justificando a quimissorção envolvida no processo de adsorção. [16,58] O valor positivo de ΔS sugere um aumento na aleatoriedade na interface líquido-sólido. Durante a

adsorção, são deslocadas moléculas do solvente que ganham mais entropia translacional do que aquela perdida pelo agroquímico adsorvido, permitindo assim prevalecer a aleatoriedade no sistema. [59] A variação da energia de Gibbs para 103-HC-DS /Fe-5 durante a adsorção do ATZ foi de -48,78 a -53,91 kJ mol⁻¹ e para o CPF de -55,79 a -59,28 kJ mol⁻¹, sugerindo a espontaneidade do processo de adsorção.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de atrazina e clorpirifós no HC-DS/Fe.

Agroquímicos	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)			
			Temperatura (K)			
			298	303	308	313
CPF	232,53	13,50	-55,79	-56,96	-58,12	-59,28
ATZ	341,69	53,04	-48,78	-50,49	-52,20	-53,91

3.8. Reuso

Para fins de aplicação prática, é essencial avaliar a reutilização e a estabilidade do adsorvente. O HC-103-DS/Fe-5 após adsorção foi colocado em contato com 10 ml de solução dessorvedora de etanol. A Figura 10 mostra que a eficiência de adsorção da ATZ foi de 75% (7,5 mg L⁻¹) no primeiro ciclo, diminuindo gradualmente para 43,7% (4,3 mg L⁻¹) no terceiro ciclo. A eficiência de adsorção do CPF foi de 100% (25 mg L⁻¹) no primeiro ciclo, diminuindo gradualmente para 52,4% (13 mg L⁻¹) no terceiro ciclo. A integridade do ATZ e CPF recuperado foi confirmada pela similaridade com as soluções padrão desses agroquímicos através das análises de HPLC-DAD e UV-Vis. Portanto, nos estudos de reutilização verificou-se que 103-HC-DS/Fe-5 pode ser usado repetidamente como um adsorvente eficiente para a remoção dos agroquímicos ATZ e CPF.

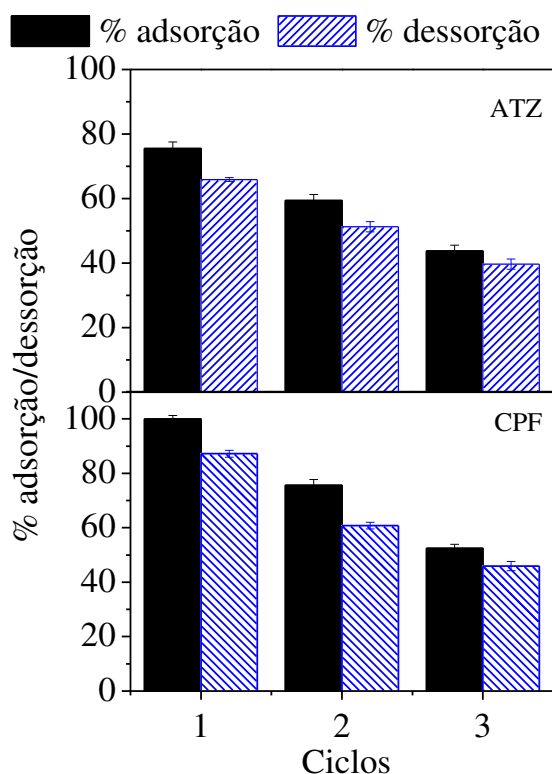


Figura 10. Ciclos de adsorção/dessorção dos agroquímicos ATZ e CPF. Condições experimentais: tempo de agitação de 4 h, solução no pH 7 e temperatura 25 °C. ATZ: concentração de 10 mg L⁻¹ e dose de 7 g L⁻¹; CPF: concentração de 25 mg L⁻¹ e dose de 1,0 g L⁻¹.

3.9. Aplicação em água

Após avaliar as melhores condições de adsorção com ATZ e CPF, pertencentes ao grupo triazina e organofosforado, respectivamente, o adsorvente (103-HC-DS/Fe-5) foi aplicado na remoção simultânea de quatro agroquímicos adicionados a uma amostra de água de rio. Assim, a amostra foi fortificada com diferentes grupos de agroquímicos, sendo ATZ uma triazina, CPF um organofosforado e tiametoxam (TMT) e acetamiprido (ACM), ambos neonicotinóides. As estruturas químicas de ATZ, CPF, TMT e ACM são mostradas na Figura A2 (ANEXO B) no material suplementar.

A amostra de água de rio foi fortificada com uma mistura de 0,1 mg L⁻¹ ou 1 mg L⁻¹ de cada um dos agroquímicos (ATZ, CPF, TMT e ACM). A amostra de água foi coletada no rio Carmo, localizado na região do Quadrilátero Ferrífero - MG. A amostra foi caracterizada físico-quimicamente in situ por análises de temperatura, oxigênio dissolvido, pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e salinidade, de acordo

com o procedimento descrito por APHA (2005). Na tabela A3 (ANEXO B), são apresentados os parâmetros físico-químicos obtidos para a amostra de água. A Figura 11 mostra o desempenho do HC, 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5 na remoção simultânea dos agroquímicos contidos na amostra de água do rio. Observa-se que o adsorvente HC permite remover 20% ou 32% do CPF nas concentrações de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Na Figura 11, verifica-se também que a remoção do CPF foi $\approx 100\%$ para os adsorventes 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5, pois o CPF interagiu por interação hidrofóbica com a cadeia carbônica do DS e também por interação com o grupo $-\text{OSO}_3^-$ do DS.

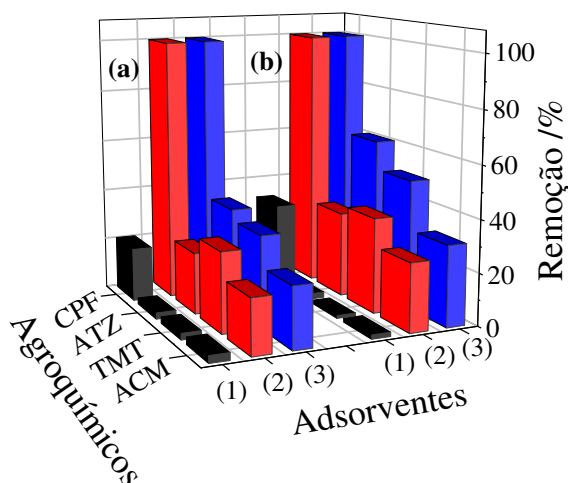


Figura 11. Adsorção simultânea dos diferentes agroquímicos de água de rio pelos adsorventes (1) HC; (2) 103-HC-DS e (3) 103-HC-DS/Fe-5. (CPF) clorpirifos; (ATZ) Atrazina; (TMT) tiametoxam e (ACM) Acetamiprido. Condições experimentais: concentração dos agroquímicos de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, dose de $7,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo de agitação de 4 h, pH 7 e temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na remoção de ATZ $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 11-a), observa-se que 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5 removeram 23% e 39%, respectivamente, ou seja, um aumento de 16% na remoção devido à presença de óxido de ferro. Esse aumento ocorre devido à interação do ATZ com a cadeia carbônica do DS e o grupo Fe-OH do óxido de ferro do 103-HC-DS/Fe-5. Observa-se também (Figura 11-a) que o TMT e o ACM não foram adsorvidos pelo HC e apresentaram comportamento de adsorção semelhante de 30% e 21% para 103-HC-DS e 35% e 23% para 103-HC-DS/Fe -5, respectivamente.

A remoção dos agroquímicos na concentração de 1 mg L^{-1} nas amostras de água (Figura 11-b) pelo 103-HC-DS/Fe-5 foi de 61%, 50% e 31% para ATZ, TMT e ACM, respectivamente. Observa-se que 103-HC-DS/Fe-5 foi mais eficiente na remoção dos agroquímicos para a concentração de 1 mg L^{-1} (Figura 11-b) quando comparado a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 11-a). Quando o adsorvente é usado para remover concentrações menores de agroquímicos, possivelmente ocorre uma competição de moléculas de água pelos locais de adsorção do adsorvente, reduzindo sua capacidade de remoção [61]. O CPF apresentou uma remoção $\approx 100\%$ para ambas as concentrações ($0,1$ e 1 mg L^{-1}), pois a interação hidrofóbica que ocorre com a cadeia carbônica do DS favorece sua remoção quando presente em baixas concentrações. Assim, devido às características magnéticas, o 103-HC-DS/Fe-5 tem a vantagem de ser facilmente removido da solução aquosa por um campo magnético externo, tornando-o economicamente viável para aplicações práticas. O 103-HC-DS/Fe-5 foi eficiente na remoção dos diferentes agroquímicos estudados quando presentes em uma amostra real de água.

4. CONCLUSÕES

O adsorvente magnético preparado com hidrocalumita, óxido de ferro e dodecil sulfato (103-HC-DS/Fe-5) permitiu a remoção dos agroquímicos atrazina e clorpirifós com eficiência máxima na faixa de pH de 4 a 11. As capacidades máximas de adsorção calculadas a partir do modelo de Langmuir foram de $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ para ATZ e $72,9 \text{ mg g}^{-1}$ para CPF a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dados termodinâmicos indicam a espontaneidade e a natureza endotérmica do processo de adsorção. Os resultados dos ciclos de adsorção-dessorção mostraram uma remoção satisfatória no terceiro ciclo de reutilização, ou seja, 43,7% de ATZ (10 mg L^{-1}) e 52,4% de CPF (25 mg L^{-1}). O adsorvente magnético pode ser removido da solução aquosa por um campo magnético externo, o que o torna economicamente viável em aplicações práticas. O 103-HC-DS/Fe-5, quando aplicado em uma amostra de água de rio fortificada com a mistura de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cada um dos agroquímicos clorpirifós (organofosforado), atrazina (triazina), tiametoxam e acetamiprido (neonicotinóides) removeram $\approx 100\%$, 38%, 35% e 23%, respectivamente. Estes resultados mostraram que o 103-HC-DS/Fe-5 pode ser usado satisfatoriamente para a remoção dos diferentes agroquímicos quando presentes em uma amostra de água do rio.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Hazer, M. Akkik, D. Demir, Y. Turhan, Determination of carbendazim and chlorpyrifos in selected fruits and vegetables samples using QuEChERS-HPLC-FD, *Eurasian J. Anal. Chem.* 12 (2017) 17–30. doi:10.12973/ejac.2017.00151a.
- [2] T.S. Souza, H.G. Zanin, A. Peterlevitz, V. Baranauskas, G.A. da Silva, C. Reis, E.L. Reis, R.F. Teófilo, MCR-ALS applied to the quantitative monitoring of the electrodegradation process of atrazine using UV spectra: Comparative results with HPLC-DAD as a reference method, *Quim. Nova.* 39 (2016) 137–145. doi:10.5935/0100-4042.20160006.
- [3] J.C. DENG, X. JIANG, X. LU, G.F. YU, F. Wang, B. ZHANG, Atrazine Adsorption Behavior on a Fluvo-Aquic Soil as Influenced by Contact Periods, *Pedosphere.* 17 (2007) 786–791. doi:10.1016/S1002-0160(07)60094-0.
- [4] University of Hertfordshire, PPDB: The Pesticide Properties Database, (2019). <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>.
- [5] G. Bia, P.I. Ortiz, V. Pfaffen, L. Borgnino, Humic Acid-Fe(Hydr)oxide Composites Supported on Montmorillonite: Synthesis, Characterization, and Atrazine Adsorption, *J. Chem. Eng. Data.* 62 (2017) 3793–3801. doi:10.1021/acs.jced.7b00504.
- [6] G.C. Chen, X.Q. Shan, Y.Q. Zhou, X. e. Shen, H.L. Huang, S.U. Khan, Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 912–918. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.034.
- [7] C.D. Nwani, W.S. Lakra, N.S. Nagpure, R. Kumar, B. Kushwaha, S. Kumar, Toxicity of the herbicide atrazine: Effects on lipid peroxidation and activities of antioxidant enzymes in the freshwater fish *Channa Punctatus* (Bloch), *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 7 (2010) 3298–3312. doi:10.3390/ijerph7083298.
- [8] Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolution - RE n° 2.346, 17, August, 2015, (2015).
- [9] US EPA, Environmental Protection Agency, in: *Natl. Arch. Rec. Adm.*, 2015.

- [10] E.F.G. De Carvalho Dores, E.M. De-lamonica-freire, Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – Análise preliminar, *Quim. Nova.* 24 (2001).
- [11] J. Lladó, C. Lao-Luque, B. Ruiz, E. Fuente, M. Solé-Sardans, A.D. Dorado, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Saf. Environ. Prot.* 95 (2015) 51–59. doi:10.1016/j.psep.2015.02.013.
- [12] A. Chaparadza, J.M. Hossenlopp, Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine removal using a banana peel based sorbent, *Water Sci. Technol.* 65 (2012) 940–947. doi:10.2166/wst.2012.935.
- [13] A. Mandal, N. Singh, Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of *Eucalyptus tereticornis* L., *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 51 (2016) 192–203. doi:10.1080/03601234.2015.1108817.
- [14] A. Mandal, N. Singh, T.J. Purakayastha, Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal, *Sci. Total Environ.* 577 (2017) 376–385. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.204.
- [15] C.Y. Jeong, H.M. Selim, Adsorption-desorption kinetics of imidacloprid in soils: Influence of phosphate, *Soil Sci.* 176 (2011) 582–588. doi:10.1097/SS.0b013e318231af58.
- [16] L. Yue, C.J. Ge, D. Feng, H. Yu, H. Deng, B. Fu, Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China, *J. Environ. Sci. (China).* 57 (2017) 180–189. doi:10.1016/j.jes.2016.11.002.
- [17] W. Liu, W. Zheng, Y. Ma, K. Liu, Sorption and degradation of imidacloprid in soil and water, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 41 (2006) 623–634. doi:10.1080/03601230600701775.
- [18] E. Grundgeiger, Y.H. Lim, R.L. Frost, G.A. Ayoko, Y. Xi, Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine, *Appl. Clay Sci.* 105–106 (2015) 252–258. doi:10.1016/j.clay.2015.01.003.

- [19] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 127–132. doi:10.1016/j.jcis.2013.10.024.
- [20] S.K. Jain, N.A. Shakil, A. Dutta, J. Kumar, M.K. Saini, Sorption kinetics and isotherm modelling of imidacloprid on bentonite and organobentonites, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 52 (2017) 326–337. doi:10.1080/03601234.2017.1281653.
- [21] W.W. Tang, G.M. Zeng, J.L. Gong, Y. Liu, X.Y. Wang, Y.Y. Liu, Z.F. Liu, L. Chen, X.R. Zhang, D.Z. Tu, Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 470–478. doi:10.1016/j.cej.2012.09.102.
- [22] X. Wei, Z. Wu, C. Du, Z. Wu, B.C. Ye, G. Cravotto, Enhanced adsorption of atrazine on a coal-based activated carbon modified with sodium dodecyl benzene sulfonate under microwave heating, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 77 (2017) 257–262. doi:10.1016/j.jtice.2017.04.004.
- [23] S. Xu, Z. Chen, B. Zhang, J. Yu, F. Zhang, D.G. Evans, Facile preparation of pure CaAl-layered double hydroxides and their application as a hardening accelerator in concrete, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 881–885. doi:10.1016/j.cej.2009.08.003.
- [24] S.J. Palmer, R.L. Frost, T. Nguyen, Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 250–267. doi:10.1016/j.ccr.2008.01.012.
- [25] L.D.L. Miranda, C.R. Bellato, M.P.F. Fontes, M.F. de Almeida, J.L. Milagres, L.A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 88–97. doi:10.1016/j.cej.2014.05.094.
- [26] P. Zhang, T. Wang, G. Qian, D. Wu, R.L. Frost, Effective intercalation of sodium dodecylsulfate (SDS) into hydrocalumite: Mechanism discussion via near-infrared and mid-infrared investigations, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 166–172. doi:10.1016/j.saa.2015.04.012.

- [27] F. Bruna, R. Celis, M. Real, J. Cornejo, Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems, *J. Hazard. Mater.* 225–226 (2012) 74–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.064.
- [28] J.O. Marques Neto, C.R. Bellato, C.H.F. De Souza, R.C. Da Silva, P.A. Rocha, Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO₂/nanocomposites, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 2301–2312. doi:10.21577/0103-5053.20170081.
- [29] T.V. Toledo, C.R. Bellato, R.H. Do Rosário, J. de O. Marques Neto, Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético Hidrotalcita - Óxido de ferro, *Quim. Nova.* 34 (2011) 561–567. doi:10.1590/S0100-40422011000400002.
- [30] M.R. Melo, C.B.G. Bottoli, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim, L.F. Costa, Revisão - Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos, *Quim. Nova.* 27 (2004).
- [31] H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, Anionic surfactants between double metal hydroxide layers, *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427–436. doi:10.1016/0021-9797(88)90263-9.
- [32] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201–5207. doi:10.1021/ic00351a013.
- [33] J.L. Milagres, C.R. Bellato, R.S. Vieira, S.O. Ferreira, C. Reis, Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5469–5480. doi:10.1016/j.jece.2017.10.013.
- [34] K. Dutta, A. Pramanik, Synthesis of a novel cone-shaped CaAl-layered double hydroxide (LDH): its potential use as a reversible oil sorbent, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6427. doi:10.1039/c3cc42260g.
- [35] V. Kumar, V. Kumar, N. Upadhyay, S. Sharma, Interactions of atrazine with transition metal ions in aqueous media: experimental and computational approach, *3 Biotech.* 5 (2015) 791–798. doi:10.1007/s13205-015-0281-x.
- [36] M.A. Chappell, D.A. Laird, M.L. Thompson, H. Li, B.J. Teppen, V. Aggarwal, C.T. Johnston, S.A. Boyd, Influence of smectite hydration and swelling on atrazine sorption behavior, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3150–3156.

doi:10.1021/es048942h.

- [37] B.-I. Lee, S.-Y. Lee, S.-H. Byeon, Grafting of dodecylsulfate groups on gadolinium hydroxocation nanosheets for self-construction of a lamellar structure, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2916. doi:10.1039/c0jm03149f.
- [38] M.I. Burrueco, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions, *J. Mol. Struct.* 1034 (2013) 38–42. doi:10.1016/j.molstruc.2012.09.006.
- [39] P.A. Souza Tette, L.R. Guidi, M.B. De Abreu Glória, C. Fernandes, Pesticides in honey: A review on chromatographic analytical methods, *Talanta*. 149 (2016) 124–141. doi:10.1016/j.talanta.2015.11.045.
- [40] Y. De Liu, Y.X. Zhang, H.Y. Wang, B. Ye, Detection of pesticides on navel orange skin by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with Ag nanostructures, *Int. J. Agric. Biol. Eng.* 9 (2016) 179–185. doi:10.3965/j.ijabe.20160902.1960.
- [41] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 254–263. doi:10.1016/j.cej.2016.04.079.
- [42] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. doi:10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [43] Y. Gokce, Z. Aktas, Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 352–359. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.214.
- [44] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 65 (2015) 4–12. doi:10.1016/j.physe.2014.08.006.
- [45] J. Zolgharnein, M. Bagtash, T. Shariatmanesh, 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- γ -alumina, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 1016–1028. doi:10.1016/j.saa.2014.08.115.
- [46] H. Chen, G. Qian, X. Ruan, R.L. Frost, Removal process of nickel(II) by using dodecyl sulfate intercalated calcium aluminum layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 419–424. doi:10.1016/j.clay.2016.07.008.
- [47] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 79–88. doi:10.1016/j.cej.2012.01.089.
- [48] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochemistry.* 22 (2007) 249–275. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [49] N. Narayanan, S. Gupta, V.T. Gajbhiye, K.M. Manjaiah, Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis, *Chemosphere.* 173 (2017) 502–511. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.084.
- [50] H. Zheng, Q. Zhang, G. Liu, X. Luo, F. Li, Y. Zhang, Z. Wang, 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, *Sci. Total Environ.* 657 (2019) 953–962. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.018.
- [51] P. Wang, Y. Yin, Y. Guo, C. Wang, Removal of chlorpyrifos from waste water by wheat straw-derived biochar synthesized through oxygen-limited method, *RSC Adv.* 5 (2015) 72572–72578. doi:10.1039/c5ra10487d.
- [52] P.G. Moradeeya, M.A. Kumar, R.B. Thorat, M. Rathod, Y. Khambhaty, S. Basha, Nanocellulose for biosorption of chlorpyrifos from water: chemometric optimization, kinetics and equilibrium, *Cellulose.* 24 (2017) 1319–1332. doi:10.1007/s10570-017-1197-x.
- [53] N.A. Suci, E. Capri, Adsorption of chlorpyrifos, penconazole and metalaxyl

- from aqueous solution by modified clays, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 44 (2009) 525–532. doi:10.1080/03601230902997543.
- [54] G. Liu, X. Yang, T. Li, Y. She, S. Wang, J. Wang, M. Zhang, F. Jin, M. Jin, H. Shao, M. Shi, Preparation of a magnetic molecularly imprinted polymer using g-C₃N₄-Fe₃O₄ for atrazine adsorption, *Mater. Lett.* 160 (2015) 472–475. doi:10.1016/j.matlet.2015.07.157.
- [55] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P. Ferreira, Remoção De Cromo (Vi) De Soluções Aquosas Utilizando O Compósito Magnético Calcinado Hidrotalcita- Óxido De Ferro: Estudo Cinético E De Equilíbrio Termodinâmico, *Quim. Nova.* 36 (2013) 419–425. doi:10.1590/S0100-40422013000300012.
- [56] X. Zhou, X. Zhou, the Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation, *Chem. Eng. Commun.* 201 (2014) 1459–1467. doi:10.1080/00986445.2013.818541.
- [57] V. Venugopal, K. Mohanty, Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus* weed: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 151–158. doi:10.1016/j.cej.2011.08.068.
- [58] R.F. Nascimento, A.C.A. Lima, C.B. Vidal, D.Q. Melo, G.S.C. Raulino, Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, 2014. doi:10.13140/RG.2.1.4340.1041.
- [59] M. Helen Kalavathy, L.R. Miranda, Moringa oleifera-A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 188–199. doi:10.1016/j.cej.2009.12.039.
- [60] W.E.F. (APHA), American Public Health Association/ (AWWA), American Water Works Association/ (WEF), *Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., Washington, DC, 2005.
- [61] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 846 (1960) 3973. doi:10.1039/jr9600003973.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, o organocompósito hidrocalumita (HC) - dodecil sulfato (DS) mostrou-se viável para a remoção de metais divalentes (Cu^{2+}), corantes catiônicos como azul de metileno (MB) e aniônicos como alaranjado de metila (MO), além de diferentes agroquímicos como atrazina (ATZ), clorpirifós (CPF), tiametoxan (TMT) e acetamiprido (ACM).

O organocompósito HC-DS removeu simultaneamente o Cu^{2+} , MB e MO através da formação de uma nova estrutura lamelar com Cu^{2+} , em conjunto com a adsorção dos corantes da solução. O organocompósito HC-DS/óxido de ferro (HC-DS/Fe) apresentou eficiência na adsorção simultânea de diferentes agroquímicos (ATZ, CPF, TMT e ACM) quando presentes em uma amostra de água do rio.

Os parâmetros avaliados na síntese dos materiais como proporção de Ca:Al, proporção de Ca:DS e quantidade de óxido de ferro mostraram-se importantes na escolha do material com a melhor eficiência. Todas as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho confirmaram o êxito na síntese de todos os materiais e ajudaram a compreender as interações envolvidas no processo de adsorção.

A presença do DS mostrou ser de grande importância quando na estrutura da HC. O DS contribuiu por meio das interações de sua cadeia carbônica e de seu grupo $-\text{OSO}_3^-$ na remoção do corante MB e de diferentes agroquímicos (ATZ, CPF, TMT e ACM) da solução. O óxido de ferro permitiu incorporar as propriedades magnéticas ao adsorvente e participou ativamente dos mecanismos de adsorção do agroquímico ATZ. Dessa forma, os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram um potencial para serem utilizados na remoção simultânea de metais divalentes, compostos orgânicos iônicos e não iônicos presentes em uma mesma solução.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Pesquisas relacionadas à adsorção e ao material utilizado neste trabalho podem ser direcionadas aos seguintes temas:

- Aplicação do HC-DS/Fe na adsorção de poluentes emergentes como antibióticos e hormônios;
- Avaliar o uso do HC-DS/Fe na adsorção simultânea de diferentes compostos presentes em um efluente industrial real;
- Avaliar o HC-DS/Fe na remoção de agroquímicos em solos no processo de retenção de tais contaminantes, a fim de reduzir sua mobilidade no solo e diminuir a lixiviação para cursos d'água.
- Avaliar o HC-DS/Fe na liberação controlada de agroquímicos no solo permitindo um melhor controle destes compostos na plantação.
- Analisar com mais detalhes as características físicas dos adsorventes, análise de acidez e/ou basicidade do material e caracterização em condições *in situ*, para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

ANEXO A – Capítulo I

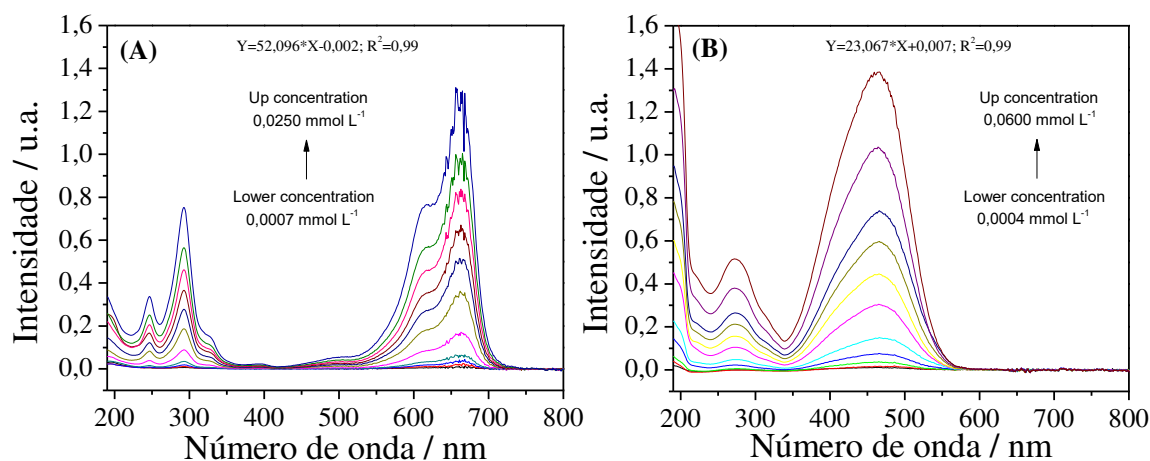


Figura A1. Espectro de UV-Vis dos corantes (A) azul de metileno (MB) e (B) alaranjado de metila (MO).

Tabela A1. Atribuições dos principais picos do Raman para o alaranjado de metila (MO) e hidrocalumita (HC), antes e depois da adsorção de MO e Cu^{2+} .

Componente	Nº de onda / cm^{-1}	Após adsorção de MO	Atribuições (MO)
MO	1122		Estiramento simétrico de (C-)SO ₂ (-O)
	1144		Estiramento de C-N _b e estiramento de C-C
	1314		Deformação angular de C-N _a ; estiramento de C-C
	1364		Estiramento de C-C e estiramento de anel-N _a
	1392		Estiramento assimétrico de (C-)SO ₂ (-O)
	1411		Estiramento simétrico de N=N
	1421	Diminuição da IR	Estiramento simétrico de N=N
	1443	1446	Estiramento de C-C e deformação angular de C-H
	1593		Estiramento de C=C e deformação angular de C=C
	1599	1605	Estiramento de C=C e deformação angular de C=C

^a IR – Intensidade relativa

Tabela A2. Atribuições dos principais picos do Raman do azul de metileno (MB) e do dodecil sulfato (DS), antes e após a intercalação na hidrocalumita (HC) e adsorção de MB e Cu^{2+} .

Componente	Nº de onda / cm^{-1}	HC-DS	Após adsorção do MB	Atribuições
MB	448			Deformação do C-N-C
	499			Deformação do C-N-C
	591		597	Deformação do C-S-C
	671			Deformação fora do plano do C-H
	770			Deformação do C-H no plano
	951			Deformação do C-H no plano
	1040			Deformação do C-H no plano
	1300			Deformação do C-H do anel no plano
	1393		1401	Estiramento simétrico do C-N
	1495		1504	Estiramento assimétrico do C-C
1618		1627	Estiramento do C-C do anel	
DS	597			Estiramento do SO_3
	838	834		Estiramento do O- SO_3
	1065			Estiramento do S-O; C-C-O-S-O e C-C-C
	1086	Diminuição da IR		Estiramento simétrico do S=O
	1295			Estiramento assimétrico do S=O
	1436		1428	Deformação do CH_2
1457			Deformação do CH_3	
HC	357			Estiramento do Ca-O
	397			Estiramento do Ca-O
	532			Estiramento simétrico do Al-O-Al
	784			Deformação do O-H
	1075			Deformação do CO_3^{2-} ligado a moléculas de água entre as lamelas
	1091			Deformação do CO_3^{2-} ligado aos grupos O-H da Hidrocalumita

^a IR – Intensidade relativa

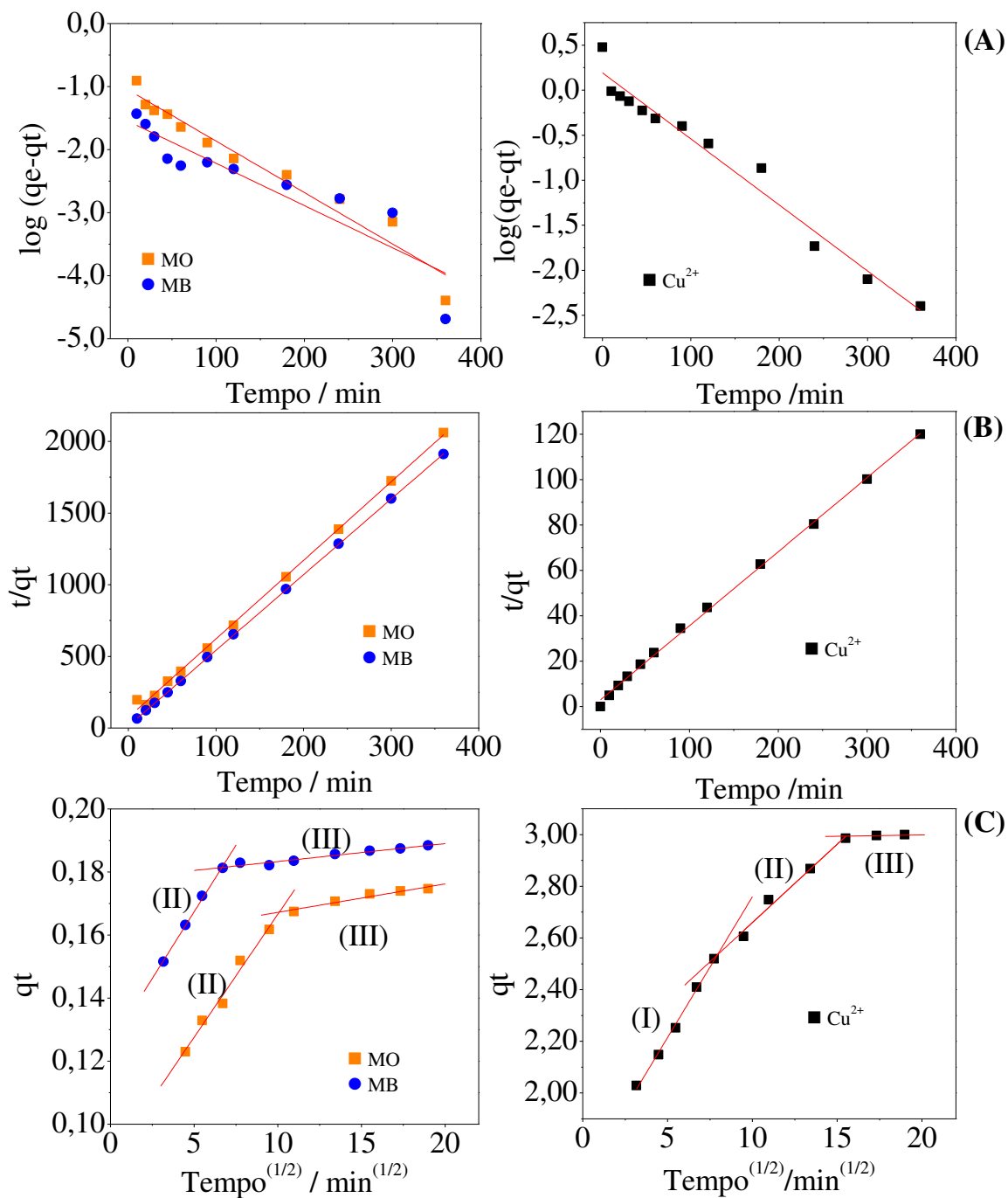


Figura A2. Modelos cinéticos da remoção simultânea do metal divalente (Cu^{2+}), alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) da solução aquosa na presença do 104-HC-DS. (A) Pseudo-primeira ordem; (B) Pseudo-segunda ordem e (C) Difusão intrapartícula; (I) Primeira etapa; (II) Segunda etapa; (III) Terceira etapa. O estágio I (<10 minutos) da difusão intrapartícula dos corantes não foi mensurável.

ANEXO B – Capítulo II

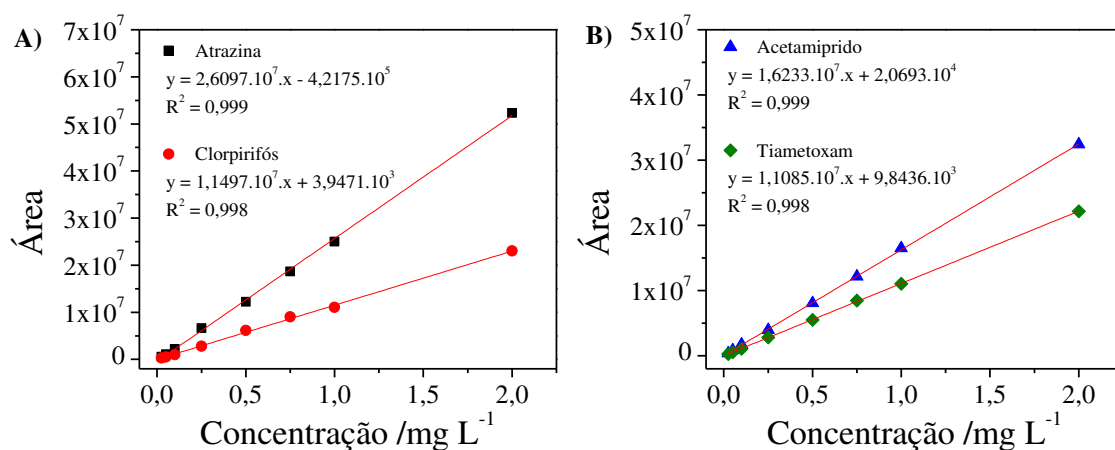
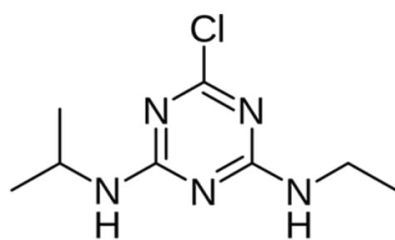
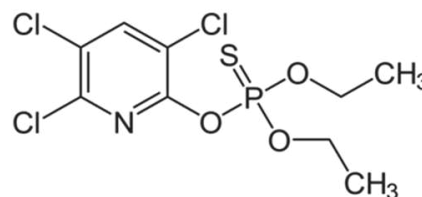


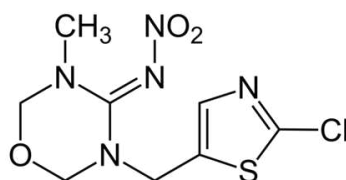
Figura A1. Curva analítica dos agroquímicos A) atrazina e clorpirifós e B) acetamiprido e tiametoxam por HPLC/UV-vis.



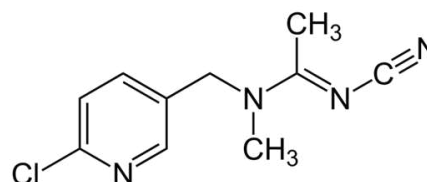
Atrazina



Clorpirifós



Tiametoxam



Acetamiprido

Figura A2. Estruturas químicas de atrazina, clorpirifós, acetamiprido e tiametoxam.

Tabela A1. Composição química em 100 mg dos adsorventes HC, 103-HC-DS e 103-HC-DS/Fe-5.

Adsorventes	Massa /mg			Razão molar
	Ca	Al	Fe	Ca:Al:Fe
HC	28,05	6,74	0,00	2,85:1,00:0,00
103-HC-DS	16,83	4,05	0,00	2,74:1,00:0,00
103-HC-DS/Fe-5	18,84	4,59	2,23	2,79:1,00:0,23

Tabela A2. Atribuições dos principais picos para clorpirifós (CPF) antes e após adsorção em hidrocalumita com dodecil sulfato e óxido de ferro (103-HC-DS/Fe-5).

Material	Nº de onda /cm ⁻¹	103-HC-DS/Fe-5	Após adsorção de CPF	Atribuições
CPF	632			Estiramento de P=S ou C-Cl
	679			Estiramento de C-Cl
	1103			Estiramento de P-O-C ou P-O-R
	1238			Estiramento do anel
	1278			Estiramento do anel-Cl, deformação angular de (C-H), Estiramento simétrico de (C=C)
	1572			Estiramento do anel
FeOx	675	667		Estiramento simétrico do óxido de ferro
HC-DS	833			Estiramento de O-SO ₃
	1065			Estiramento de S-O; C-C-O-S-O e C-C-C
	1076		1080	Estiramento de S-O
	1085		1092	Estiramento simétrico de S=O
	1132	1126	Aumento da IR	Estiramento de C-C
	1297	1304		Estiramento assimétrico de S=O
	1437			Deformação em tesoura de CH ₂

^a IR – Intensidade relativa

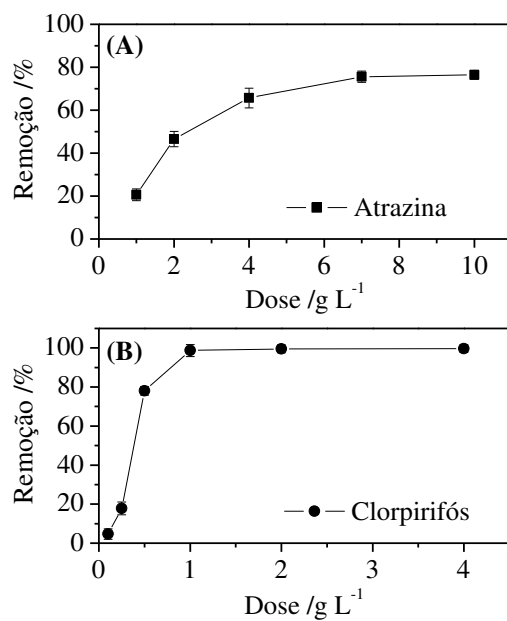


Figura A3. Diferentes doses de 103-HC-DS/Fe-5 para a remoção de Atrazina e Clorpirifós. Condições gerais: Tempo de agitação: 7 h, Temperatura: 25 °C e Solução pH 7; Concentração de atrazina 10 mg L⁻¹; Concentração de clorpirifós 25 mg L⁻¹.

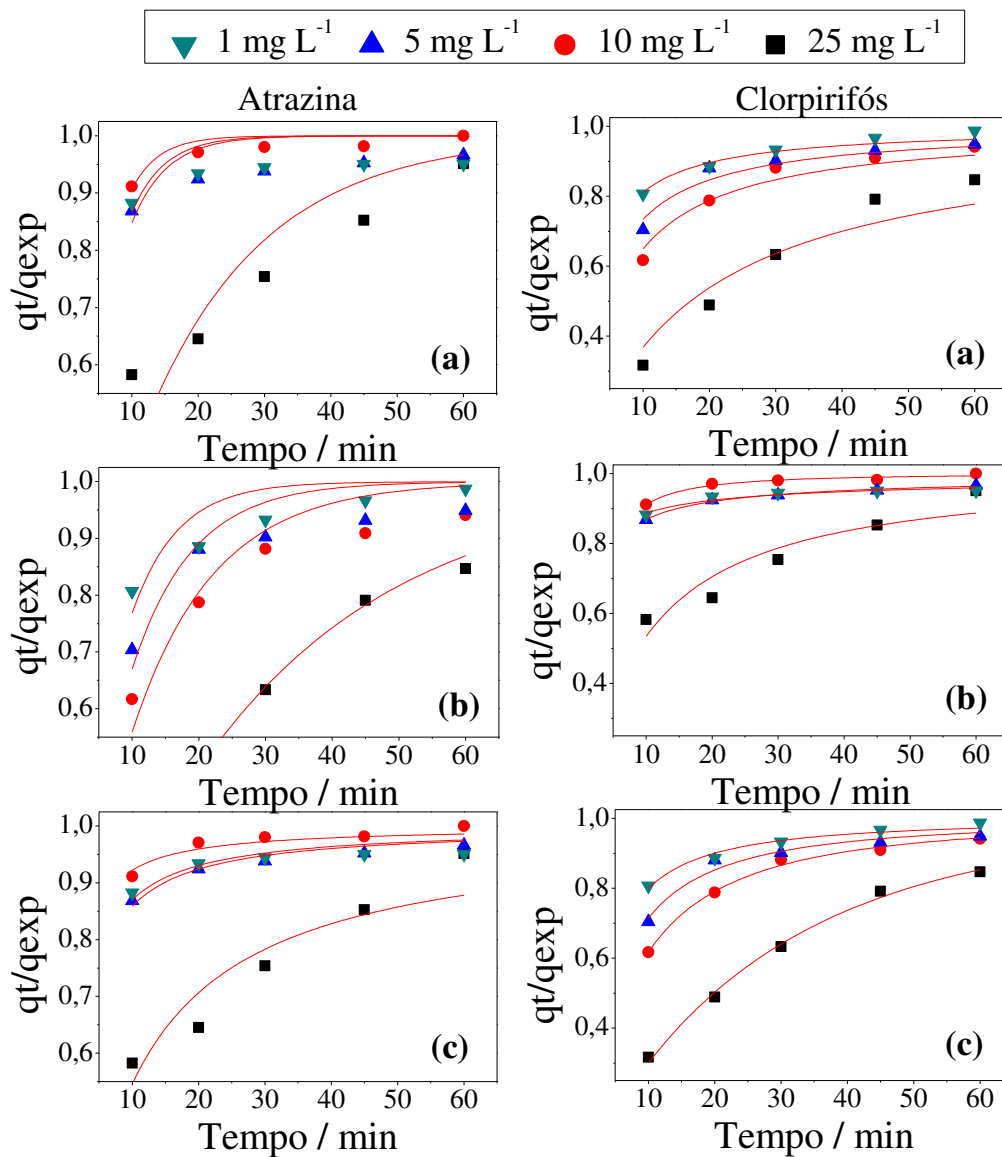


Figura A4. Modelos cinéticos da remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) por 103-HC-DS/Fe-5 nas concentrações de 1, 5, 10 e 25 mg L⁻¹. (a) Pseudo-primeira ordem; (b) pseudo-segunda ordem; (c) Pseudo-n ordem.

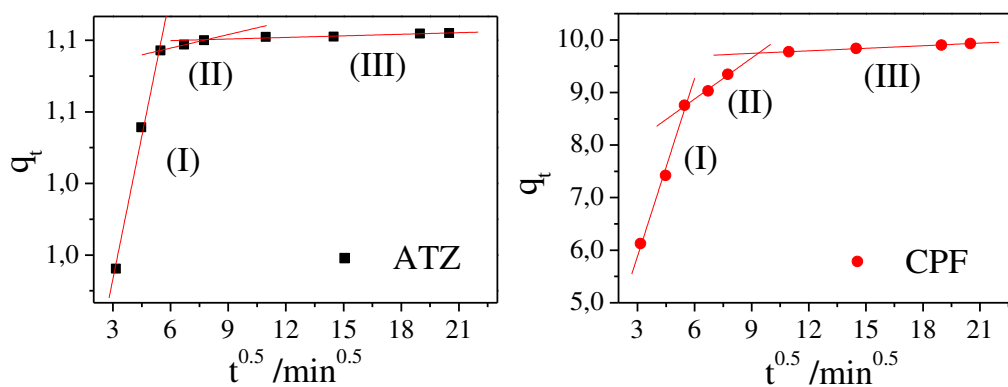


Figura A5. Modelo de difusão intrapartícula da remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) pelo 103-HC-DS/Fe-5 na concentração de 10 mg L^{-1} . (I) primeira etapa; (II) segunda etapa; (III) terceira etapa.

Tabela A3. Parâmetros da qualidade da água.

Parâmetros	Valores
Temperatura (°C)	22,9
Oxigênio dissolvido (mg/L)	6,12
pH	7,68
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	58,5
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	56,0
Salinidade	0,0