

MARINA DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO

**RÉPLICAS DE CARBONO DERIVADAS DE MATERIAIS
LAMELARES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
ADSORÇÃO DO HERBICIDA DICAMBA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
Campus de Rio Paranaíba, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agronomia -
Produção Vegetal, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

RIO PARANAÍBA – MG
JULHO/2014

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca UFV - Campus de Rio Paranaíba**

P659r

Pinto, Marina de Carvalho Eufrásio, 1987

Réplicas de carbono derivadas de materiais lamelares: síntese, caracterização e estudo da adsorção do herbicida dicamba / Marina de Carvalho Eufrásio Pinto – Rio Paranaíba, MG, 2014. 57 p.: il.; 29cm.

Orientadora: DSc. Emiliane Andrade Araújo.

Co-orientadores: DSc. Marcelo Rodrigues dos Reis; Dsc. Frederico Garcia Pinto.

Trabalho de conclusão de curso (Mestrado em Agronomia-Produção Vegetal) - Universidade Federal de Viçosa.

1. Adsorção. 2. Pesticida. 3. Réplica de carbono.

I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

MARINA DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO

**RÉPLICAS DE CARBONO DERIVADAS DE MATERIAIS
LAMELARES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
ADSORÇÃO DO HERBICIDA DICAMBA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
Campus de Rio Paranaíba, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agronomia -
Produção Vegetal, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 25 de Julho de 2014



Prof. Jairo Tronto



Prof. Marcelo Rodrigues dos Reis
(Coorientador)



Prof.^a Emiliane Andrade Araújo
(Orientadora)

*Ao meu marido Frederico, e aos meus filhos João Vitor e Davi
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me capacitar e proporcionar conquistas que eu jamais imaginei alcançar.

A meus pais Luiz Alberto e Carla, por todo amor, dedicação e ensinamentos que sempre me proporcionaram, e também pelo incentivo e apoio no decorrer da minha formação.

Ao meu marido Frederico, por estar sempre ao meu lado e por ter sido meu maior apoio para a concretização deste trabalho, e aos meus filhos João Vitor e Davi, presentes de Deus em minha vida, que enchem meus dias de amor e alegria. Esta conquista é por vocês!

Aos meus irmãos André Luiz e Miguel, pela amizade e carinho.

Ao meu padrasto Marcos Rogério pela amizade, apoio e incentivo.

Aos demais familiares e amigos, que sempre torceram por mim.

A Orientadora Professora Emiliane e Coorientador Professor Marcelo, pela orientação e confiança na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Jairo, pela imprescindível colaboração para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Rodrigo e Rosembergue, pelo auxílio na execução deste trabalho.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Produção Vegetal, por serem companheiros de estudos, e em especial a Flávia Regina, pela amizade e convívio.

À Universidade Federal de Viçosa, Campus de Rio Paranaíba e ao Instituto de Ciências Agrárias, pela oportunidade ímpar e pelo apoio concedido no mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de estudo e pelo apoio financeiro.

E finalmente, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desse trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do dicamba.	8
Figura 2. Representação esquemática da estrutura de uma hectorita sódica. Adaptada de Perotti e colaboradores (PEROTTI <i>et al.</i> 2011).	10
Figura 3. Estruturas representativas da (a) amilose e da (b) amilopectina.	11
Figura 4. Representação esquemática da estrutura de um HDL.	12
Figura 5. DRXP dos materiais: (a) amido de mandioca; (b) hectorita; (c) HA50%; (d) RC-LAP; (e) RC-LAP-dicamba (○ picos referentes ao alumínio do porta amostra).	21
Figura 6. TGA-MS para o HA50%.	22
Figura 7. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da RC-LAP.	23
Figura 8. Distribuição de poros da RC-LAP pelo método BJH.	23
Figura 9. Imagens representativas de MEV para (a) HA50%; (b) RC-LAP.	24
Figura 10. Levantamento do espectro de XPS para a RC-LAP.	24
Figura 11. Espectro XPS para (a) carbono (C1s) e (b) oxigênio (O1s) da RC-LAP.	25
Figura 12. Efeito do pH na adsorção do pesticida dicamba em RC-LAP.	27
Figura 13. Efeito do tempo na adsorção do pesticida dicamba pela RC-LAP.	29
Figura 14. Modelo de difusão intrapartícula para os estudos cinéticos de adsorção do dicamba em RC-LAP.	31
Figura 15. Isoterma de adsorção do dicamba na RC-LAP.	33
Figura 16. DRXP dos materiais: (a) Zn ₂ Al/VBS; (b) Zn ₂ Al/VBS-200; (c) CC (■ ZnAl ₂ O ₄ , ○ ZnO e * grafite); (d) RC-HDL; (e) RC-HDL-dicamba.	34
Figura 17. Zn ₂ Al/VBS (a) TG-DTG-DSC; (b) TG-MS $m/z = 18$, $m/z = 44$, $m/z = 46$, $m/z = 64$, $m/z = 78$; atmosfera ar sintético.	36

Figura 18. Zn ₂ Al/VBS (a) TG-DTG-DSC; (b) TG-MS $m/z = 18$, $m/z = 44$, $m/z = 46$, $m/z = 64$, $m/z = 78$; atmosfera de N ₂	37
Figura 19. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da RC-HDL.....	38
Figura 20. Distribuição de poros da RC-HDL pelo método BJH.	38
Figura 21. Imagens representativas de MEV para (a) Zn ₂ Al/VBS; (b) Zn ₂ Al/VBS-200; (c) RC-HDL.	39
Figura 22. Levantamento do espectro de XPS para a RC-HDL.	40
Figura 23. Espectro XPS para (a) carbono (C1s), (b) oxigênio (O1s) e (c) enxofre (S2p) da RC-HDL.	41
Figura 24. Efeito do pH na adsorção do pesticida dicamba em RC-HDL.	43
Figura 25. Efeito do tempo na adsorção do pesticida dicamba pela RC-HDL.	45
Figura 26. Modelo de difusão intrapartícula para os estudos cinéticos de adsorção do dicamba em RC-HDL.	46
Figura 27. Isoterma de adsorção do dicamba na RC-HDL.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes em HDL (TRONTO, 2006).....	13
Tabela 2. Porcentagens atômicas de carbono (C1s) e oxigênio (O1s) da RC-LAP por XPS	26
Tabela 3. Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção do dicamba na RC-LAP	28
Tabela 4. Cálculo de parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem.....	31
Tabela 5. Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção do dicamba na RC-LAP	33
Tabela 6. Porcentagens atômicas de carbono (C1s), oxigênio (O1s) e enxofre (S2p) por XPS da RC-HDL	42
Tabela 7. Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção do dicamba na RC-HDL	44
Tabela 8. Cálculo de parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem.....	45
Tabela 9. Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção do dicamba no RC-HDL	47

SUMÁRIO

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Destino final e transporte de pesticidas no ambiente	1
1.1.1. Degradação de pesticidas no ambiente	3
1.1.2. Sorção e desorção de pesticidas no solo	4
1.1.3. Interação entre sorção e degradação de pesticidas	7
1.2. Pesticidas ácidos	7
1.2.1. Herbicida dicamba	7
1.3. Adsorção	8
1.4. Materiais de carbono	8
1.4.1. Réplicas de carbono	9
1.4.1.1. Nova réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca (<i>Manihot esculenta</i> Crantz)	9
1.4.1.2. Réplica de carbono derivada de hidróxido duplo lamelar	11
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1. Preparação da réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca	15
3.2. Preparação da réplica de carbono derivada do HDL	16
3.3. Caracterização dos materiais sólidos	17
3.4. Estudos de adsorção	17
3.4.1. Sorbato	18
3.4.2. Análise da concentração do dicamba	18
3.4.3. Estudo do pH e da temperatura de adsorção	18
3.4.4. Cinética de adsorção	19
3.4.5. Determinação das isotermas de adsorção	19

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Nova réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca	20
4.1.1. Caracterização dos sólidos	20
4.1.2. Experimentos de adsorção do dicamba na RC-LAP	26
4.1.2.1. Efeito do pH.....	26
4.1.2.2. Efeito da temperatura.....	27
4.1.2.3. Cinética de adsorção	28
4.1.2.3.1. Efeito do tempo de contato na adsorção de dicamba na RC-LAP	28
4.1.2.3.2. Modelo cinético	29
4.1.2.4. Isotherma de adsorção	31
4.2. Réplica de carbono derivada do HDL	34
4.2.1. Caracterização dos sólidos	34
4.2.2. Experimentos de adsorção do dicamba na RC-HDL.....	42
4.2.2.1. Efeito do pH.....	42
4.2.2.2. Efeito da temperatura.....	43
4.2.2.3. Cinética de adsorção	44
4.2.2.3.1. Efeito do tempo de contato na adsorção de dicamba na RC-HDL	44
4.2.2.3.2. Modelo cinético	45
4.2.2.4. Isotherma de adsorção	46
5. CONCLUSÕES	48
6. PERSPECTIVAS	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

RESUMO

PINTO, Marina de Carvalho Eufrásio, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2014. **Réplicas de carbono derivadas de materiais lamelares: síntese, caracterização e estudo de adsorção do herbicida dicamba.** Orientador: Emiliane Andrade de Araújo. Coorientadores: Marcelo Rodrigues dos Reis e Frederico Garcia Pinto.

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de duas réplicas de carbono (RC) derivadas de compostos lamelares. O primeiro material (RC-LAP) foi sintetizado a partir de hectorita sódica e amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), utilizando uma técnica de fácil aplicação, com reagentes de baixo custo e alta disponibilidade. O segundo material (RC-HDL), foi obtido a partir de um hidróxido duplo lamelar de zinco/alumínio intercalado com vinilbenzenosulfonato. Os materiais produzidos foram caracterizados por uma série de análises, sendo elas: difração de raios X no pó, análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial e espectrometria de massas, análise espectroscópica de fotoelétrons, microscopia eletrônica de varredura, área superficial pelo método BET, distribuição de tamanho médio de poros e análise de potencial zeta. As réplicas de carbono, produzidas foram utilizadas como adsorventes em estudos para remoção do pesticida dicamba em solução aquosa. As análises demonstraram que ambas as réplicas de carbono apresentaram elevada área superficial sendo $1642 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para RC-LAP e $2345 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para RC-HDL. Para as duas réplicas de carbono a adsorção seguiu o comportamento típico do modelo de isoterma de Langmuir e o modelo cinético foi de pseudo-segunda-ordem. A capacidade máxima de adsorção de dicamba na RC-LAP foi de $251,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e na RC-HDL foi de $279,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

ABSTRACT

PINTO, Marina de Carvalho Eufrásio, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2014. **Carbon replicas derived from layered materials: synthesis, characterization and study of adsorption of dicamba herbicide.** Advisor: Emiliane Andrade de Araújo. Co-advisers: Marcelo Rodrigues dos Reis and Frederico Garcia Pinto.

This work presents the synthesis and characterization of two carbon replicas (CR) derived from layered compounds. The first material (CR-LAP) was synthesized from sodium hectorite and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz), using a technique easily applied with reagents of low cost and high availability. The second material (CR-LDH) was obtained from a layered double hydroxide of zinc/aluminum and vinylbenzenesulfonate. The materials were characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis–differential scanning calorimetry–mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopic analysis, scanning electron microscopy, surface area, average size distribution of pores and zeta potential analysis. The carbon replicas produced were used as adsorbents to remove dicamba pesticide in aqueous solution. The analyzes showed that both materials exhibited high surface area, 1642 m²·g⁻¹ to CR-LAP and 2345 m²·g⁻¹ to CR-LDH. For two carbon replicas adsorption followed the typical behavior of the Langmuir isotherm model and the kinetic model was pseudo-second-order. The maximum adsorption capacity of dicamba in CR-LAP was 251.9 mg·g⁻¹ and CR-LDH was 279.3 mg·g⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

A atividade agrícola tem sido considerada uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente. Consequentemente, nos últimos anos, aumentou-se a preocupação com o uso racional dos recursos hídricos e do solo visando promover a prática de uma agricultura sustentável.

Uma importante fonte de contaminação ambiental é a utilização de pesticidas. Esses xenobióticos são conceituados como qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga ou planta daninha. Os pesticidas podem ser classificados de acordo com seu alvo, seu modo ou período de ação, ou sua composição química (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008).

A contaminação, por pesticidas, dos mananciais de água que abastecem as cidades é uma das maiores preocupações nos dias de hoje, uma vez que os métodos normalmente usados para potabilização da água não são capazes de remover os resíduos destes compostos, necessitando de tecnologias mais complexas (FERNANDES NETO e SARCINELLI, 2009). KRUAWAL *et al.* (2005) encontraram resíduos do inseticida endosulfan e do herbicida atrazine em amostras de águas coletadas em torneira, demonstrando que o processo de tratamento de água não foi capaz de remover estes poluentes.

Apesar dos grandes avanços tecnológicos ocorridos nos últimos anos, ainda é difícil prever o real impacto que os pesticidas podem causar ao meio ambiente em longo prazo (BARBOSA, 2004).

1.1. Destino final e transporte de pesticidas no ambiente

Parte considerável dos pesticidas aplicados acaba alcançando direta ou indiretamente o solo (SILVA *et al.*, 2007b). As principais maneiras pelas quais os pesticidas atingem o solo são: durante a sua pulverização através do ar e da água da chuva, e liberação a partir de granulados aplicados diretamente ao solo (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008). Uma vez atingido o solo, os pesticidas poderão sofrer uma série de processos de transformação e de degradação, ou ainda serem transportados para outros locais (BARBOSA, 2004; RATHORE e NOLLET, 2012), aumentando o

risco de contaminação de rios, lagos e outras fontes de água subterrânea (BARBOSA, 2004).

Diversos estudos relatam a contaminação dos recursos hídricos por pesticidas (BERENZEN *et al.*, 2005); BOCQUENÉ E FRANCO, 2005; KRUAVAL *et al.*, 2005; GUZZELLA *et al.*, 2006; LEONG *et al.*, 2007; VRYZAS *et al.*, 2009). Em alguns casos, mesmo após terem sido banidos em certas localidades, resíduos de alguns pesticidas ainda são encontrados durante anos, devido à sua persistência no ambiente (BOCQUENÉ E FRANCO, 2005; GUZZELLA *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2006).

Enquanto alguns pesticidas ligam-se irreversivelmente à matéria orgânica e partículas minerais do solo, sendo transportados apenas através de sedimentos, outros se dissolvem facilmente em água e se infiltram no solo (OTERO *et al.*, 2003). Os resíduos de pesticidas encontrados nas águas subterrâneas e a maioria dos resíduos presentes em águas de superfície chegam através do solo pelos processos de lixiviação e escoamento superficial (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008).

A precipitação pluvial é o principal fator determinante da intensidade do escoamento superficial, sendo detectadas altas concentrações de pesticidas em águas superficiais no início da temporada de irrigação ou logo após os eventos de alta pluviosidade (ZHOU *et al.*, 2006; VRYZAS *et al.*, 2009). Nos meses chuvosos, as tempestades lavam os pesticidas presentes nos campos e pomares atingindo águas superficiais próximas (OTERO *et al.* 2003).

Alguns compostos que se ligam mais prontamente às partículas do solo, como exemplo o chlordecone, podem alcançar águas superficiais pelo processo de erosão (BOCQUENÉ E FRANCO, 2005).

Os pesticidas têm o potencial de migrar para as águas subterrâneas podendo levar à contaminação dessas águas. A lixiviação de pesticidas através de solos é, sem dúvida, a mais importante via pela qual a estes produtos químicos atingem nas águas subterrâneas (RATHORE e NOLLET, 2012).

Pesticidas solúveis presentes na solução do solo, ou mesmo sorvidos em partículas, têm o potencial de se deslocar através do perfil do solo podendo chegar a águas subterrâneas e superficiais (COOKE *et al.*, 2004).

Os efeitos do clima na lixiviação de pesticidas são complexos, e dependem de interações entre conteúdo antecedente de água no solo, padrões de precipitação e das propriedades do solo e dos pesticidas (LEWAN *et al.*, 2009). Assim, uma chuva forte

logo após a aplicação pode levar a grandes perdas por lixiviação para águas subterrâneas rasas (BOCQUENÉ E FRANCO, 2005). Por outro lado, a lixiviação é consideravelmente reduzida se o período após a aplicação é caracterizado pelo tempo seco ou por chuvas intensas que não geram fluxo por macroporos do solo, de modo que o pesticida tenha tempo suficiente para degradar e mover-se em agregados do solo onde são menos expostos ao fluxo de macroporos e pode alcançar o equilíbrio com os locais de sorção protegidas (LEWAN *et al.*, 2009).

Os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no solo, controlam diretamente o transporte de pesticidas e sua transferência a partir do solo para a água. A importância relativa desses processos varia com a natureza química dos pesticidas e as propriedades do solo, mas dois processos destacam-se: a degradação e a sorção (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008).

1.1.1. Degradação de pesticidas no ambiente

A degradação é um processo fundamental para atenuar os níveis de resíduos de pesticidas no solo (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008). Sendo o segundo processo mais importante utilizado para prever o destino de pesticidas em solos (KAH *et al.*, 2007). Existem três tipos de degradação de pesticidas: degradação química, fotodegradação e degradação microbiana (RATHORE e NOLLET, 2012).

Ao serem degradados, os pesticidas podem ser transformados em um grande número de subprodutos de degradação, geralmente definidos como produtos de transformação (PTs), além de outros termos, tais como metabólitos de pesticidas ou derivados (VIDAL *et al.*, 2009). Atualmente existe uma crescente preocupação em relação à formação de PTs, pois muitos desses produtos de transformação podem ser mais tóxicos (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008) e mais persistentes que os produtos originais (VIDAL *et al.*, 2009).

Além disso, os PTs podem ter diferentes propriedades que lhes permitem ocorrer em áreas ambientais não alcançadas pelo próprio pesticida (VIDAL *et al.*, 2009). Estes compostos são geralmente mais móveis do que os parentais e podem ser transportados para as águas subterrâneas, muitas vezes mais rapidamente do que os precursores (GUZZELLA *et al.*, 2006).

As rotas e as taxas de degradação dos pesticidas são influenciadas por propriedades químicas, físicas e biológicas dos solos e também dependem das

propriedades do pesticida, podendo seguir caminhos complexos que envolvem uma variedade de interações entre estas propriedades (BARBOSA, 2004; ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008; KAH *et al.*, 2007).

KAH *et al.* (2007) analisaram as correlações entre taxas de degradação de alguns pesticidas e os principais parâmetros do solo e observaram uma correlação positiva entre a taxa de degradação e os parâmetros: teor de carbono orgânico, teor de argila, pH e bioatividade para a maioria dos pesticidas testados. Estas correlações mostram que os parâmetros selecionados para explicar as variações nas taxas de degradação dependem da combinação entre solo e pesticida.

O fenômeno de degradação é reduzido em camadas profundas do solo, devido à ausência de atividade microbiana. Desta maneira, pesticidas que se encontram em camadas mais profundas do solo podem persistir por vários anos (GUZELLA *et al.*, 2006).

1.1.2. Sorção e dessorção de pesticidas no solo

A sorção de um pesticida no solo compreende a passagem da molécula de pesticida da fase aquosa para a superfície de uma partícula de solo, prendendo-se a ela por meio de interações físicas ou químicas (SILVA *et al.*, 2012).

Vários processos ocorrem com os pesticidas presentes no solo, como o transporte, a degradação e a bioacumulação. Todos esses processos são afetados pela sorção do pesticida no solo e influenciam o grau de contaminação das águas subterrâneas e águas de superfície (KUMAR e PHILIP, 2006).

A avaliação da sorção é feita por meio da estimativa de coeficientes, o coeficiente de sorção (K_d) representa a relação entre a concentração do herbicida que permanece sorvido ao solo e a concentração do herbicida encontrada na solução do solo em equilíbrio. O K_d pode ter seu valor corrigido em relação ao teor de carbono orgânico do solo, obtendo-se o coeficiente de sorção normalizado conforme o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) (SILVA *et al.*, 2007b).

Pesticidas que possuem baixo K_d , como o herbicida isoproturon (K_d 1,96-5,75), são fracamente adsorvidos a fase sólida do solo, além de possuírem elevada reversibilidade de sorção. Desta forma, estes pesticidas podem rapidamente migrar junto à solução do solo para fora da zona de aplicação, atingindo águas subterrâneas (COOKE *et al.*, 2004). De maneira oposta, os pesticidas que possuem elevado valor

de K_d , como por exemplo, o herbicida trifluralin (K_d 105,69-293,71), são fortemente adsorvidos às partículas do solo, portanto, não devem representar ameaça de contaminação às águas por lixiviação, porém, a erosão de partículas e caminhos preferenciais de fluxo podem facilitar o seu transporte (COOKE *et al.*, 2004).

Algumas características dos pesticidas como suas propriedades físico-químicas e composição química, influenciam na sua capacidade de sorção no solo (BARBOSA, 2004; COOKE *et al.* 2004). A capacidade de dissociação eletrolítica (pKa) desses compostos, é representada por um valor numérico de pH em que ocorre a dissociação de 50% do composto. Conforme a sua capacidade de ionização, os pesticidas podem ser agrupados em três classes: pesticidas derivados de ácidos fracos, cujas formas moleculares apresentam capacidade de doar prótons e formar íons carregados negativamente; pesticidas derivados de bases fracas, são aqueles que apresentam a capacidade de receber prótons e formar íons carregados positivamente; e pesticidas não iônicos, são aqueles que não doam e nem recebem prótons na solução do solo, permanecendo em sua forma molecular. (SILVA *et al.*, 2007b).

As características do solo como o pH, a matéria orgânica, a composição mineralógica e a umidade também influenciam na sorção de pesticidas no solo (BARBOSA, 2004).

O solo rico em matéria orgânica pode reduzir a possibilidade de contaminação dos recursos hídricos através da retenção de pesticidas (KUMAR e PHILIP, 2006). Diversos estudos comprovam a correlação positiva existente entre o teor de matéria orgânica do solo e a adsorção de pesticidas (COOKE *et al.*, 2004; BOIVIN *et al.*, 2005a; KUMAR e PHILIP, 2006; KOMÁREK *et al.*, 2010)

A influencia do pH do solo no processo de retenção e degradação dos pesticidas está estritamente relacionada ao pKa dos compostos (SILVA *et al.*, 2007b). BARIZON *et al.* (2005) concluíram que a adsorção do herbicida imazaquin foi baixa em diferentes solos, sendo a menor sorção em solo com baixos teores de argila e carbono orgânico. Isto ocorreu porque nos valores de pH desses solos o imazaquin apresentava-se predominantemente na forma aniônica, ocorrendo repulsão entre as moléculas de imazaquin de caráter aniônico e os sítios de carga negativa dos colóides do solo.

Um dos parâmetros mais importantes que afetam o destino e o transporte de pesticidas é sua solubilidade em água. Moléculas altamente solúveis são rapidamente

distribuídas no ciclo hidrológico, em razão de apresentarem coeficientes de sorção para solos e sedimentos relativamente baixos (SILVA *et al.*, 2007b).

A baixa afinidade do imazaquin com a matriz do solo parece estar relacionada também com a redução de sua hidrofobicidade. Isto se deve ao aumento da solubilidade em água do imazaquin, em razão da grande quantidade de moléculas dissociadas ($\text{pH solo} > \text{pKa imazaquin}$). O aumento da solubilidade em água diminui a hidrofobicidade e, com isso, a capacidade de sorção do imazaquin nos colóides orgânicos do solo (BARIZON *et al.*, 2005).

No estudo de BOIVIN *et al.* (2005a), o herbicida não polar, trifluralin, foi amplamente sorvido em todos os solos avaliados. Este fato pode estar ligado a uma forte afinidade com as fases sólidas, devido em grande parte à sua natureza hidrofóbica. Para o composto químico bentazone (ácido fraco), apenas uma pequena quantidade foi adsorvida pelo solo, provavelmente porque esta molécula tem uma forte afinidade para a fase líquida.

Devido a sua natureza hidrofóbica, o inseticida endosulfan sofre uma adsorção inicial rápida, sendo este um fenômeno de superfície, preenchendo os locais vagos nas partículas do solo, em seguida esse composto passa por uma lenta migração e difusão para a estrutura da matéria orgânica e mineral do solo, ficando imobilizado (KUMAR e PHILIP, 2006).

A dessorção representa a liberação de uma molécula anteriormente sorvida, sua intensidade reflete a reversibilidade do processo sortivo (SILVA *et al.*, 2007b). A mobilidade de um composto no solo pode ser avaliada a partir de estudos de dessorção (KUMAR e PHILIP, 2006). A dessorção é um processo chave que afeta o comportamento das moléculas de pesticidas em solos. Ela controla a predisposição de um pesticida a ser degradado e / ou lixiviados em diferentes tempos (BOIVIN *et al.*, 2005a).

A matéria orgânica do solo reduziu a dessorção de endosulfan, pois as moléculas foram fortemente ligadas à matéria orgânica diminuindo o potencial de dessorção. Em solo arenoso, a dessorção/mobilidade do endosulfan é maior. Ao contrário de solos argilosos, onde a biodisponibilidade e a mobilidade do endosulfan são menores (KUMAR e PHILIP, 2006).

Uma grande quantidade de isoproturon e atrazine foi liberada após sucessivas etapas de dessorção. Ambos os pesticidas podem ser sorvidos principalmente em sítios energéticos fracos (interações hidrofóbicas), permitindo assim grande

liberação. Assim, uma grande quantidade de ambas as moléculas pode ser lixiviada através do solo (BOIVIN *et al.*, 2005a).

1.1.3. Interação entre sorção e degradação de pesticidas

Várias interações são conhecidas entre a sorção e a degradação. É comumente aceito que a sorção limita a degradação dos pesticidas. Os produtos químicos sorvidos são geralmente menos acessíveis para os microrganismos, que preferencialmente ou exclusivamente utilizam produtos químicos em solução. No entanto, uma relação inversa entre a sorção e a degradação não implica necessariamente que a degradação de produtos químicos sorvidas é insignificante. Reduções na taxa de degradação muitas vezes não são proporcionais aos aumentos de sorção (BOIVIN *et al.*, 2005b).

1.2. Pesticidas ácidos

Devido a seu caráter ionizável, os pesticidas ácidos são encontrados nos solos principalmente na forma aniônica (PAVLOVIC *et al.*, 2005). Sendo assim, estes pesticidas sofrem repulsão eletrostática pelas partículas do solo, fazendo com que sua sorção ao solo seja mais fraca se comparada aos pesticidas básicos e neutros (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009). Estas características fazem com que os pesticidas ácidos tenham elevada mobilidade no ambiente, e conseqüentemente, representem maior risco de contaminação de águas (PAVLOVIC *et al.*, 2005).

1.2.1. Herbicida dicamba

O herbicida dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-motolibenzóico) é um regulador de crescimento (auxina) que apresenta maior efeito sobre dicotiledôneas, sendo recomendado de modo semelhante ao 2,4-D para controle de plantas em culturas de cana-de-açúcar, milho, trigo e em pastagens. É muito utilizado para controlar algumas espécies de dicotiledôneas tolerantes ao 2,4-D, como o cipó-de-veado (*Polygonum convolvulus* L.), comum em lavouras de trigo, na Região Sul do Brasil. De acordo com suas características físico-químicas (solubilidade de 720.000 mg·L⁻¹; pKa: 1,87; Kow: 0,29; e Koc de 2 mg·g⁻¹ de solo), este composto pode ser facilmente

lixiviado, representando um potencial poluidor de águas subterrâneas (bSILVA *et al.*, 2007a). Sua estrutura está apresentada na Figura 1.

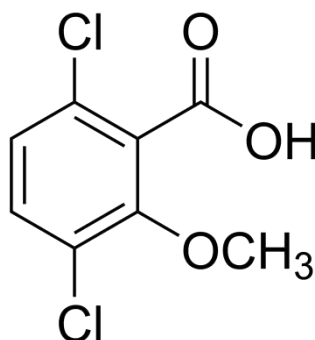


Figura 1. Fórmula estrutural do dicamba.

1.3. Adsorção

A adsorção é uma alternativa interessante para a remediação ambiental de corpos d'água contaminados por pesticidas, sendo um dos mais eficientes métodos de remoção de poluentes em água (MEMOM *et al.*, 2008).

1.4. Materiais de carbono

Nos últimos anos, a crescente demanda por materiais multifuncionais têm incentivado a comunidade científica a pesquisa e a produção de novos materiais de carbono, tais como, fulerenos, nanotubos, carbonos porosos nanoestruturados e nanofibras de carbono (CREEGAN *et al.* 1992; GALL *et al.* 1996; TAMON *et al.* 1997; TAMON *et al.* 1999; JIANG *et al.* 2002; STAR *et al.* 2002; VIX-GUTERL *et al.* 2004; HONG *et al.* 2012; XUEYAN *et al.* 2012; ZHAO *et al.* 2012). Esses sólidos podem apresentar propriedades de elevada área superficial específica, resistência mecânica, resistência térmica, condutividade elétrica, etc (PANG *et al.* 1993; KAWASHIMA *et al.* 2000; SILVA *et al.* 2006; HO *et al.* 2007; ENTERRIA *et al.* 2012). Estas propriedades permitem diversas aplicações desses materiais, dentre elas, como adsorventes (MORENOCASTILLA *et al.* 1995; YU *et al.* 1998; JIANG *et al.* 2002; GADIOU *et al.* 2005; INAGAKI *et al.* 2008; TERZYK *et al.* 2009; HE e HU 2012; LI *et al.* 2012).

1.4.1. Réplicas de carbono

A síntese de alguns tipos de materiais de carbono pode ser realizada por meio de um molde (*template*) inorgânico, o que permite o controle da estrutura desses materiais de carbono. Nesse processo, um sólido precursor de carbono é formado ao redor das moléculas do molde, que normalmente são sílicas ou zeólitas. Após a dispersão do precursor de carbono no molde inorgânico, o material é levado a altas temperaturas à atmosfera inerte para a carbonização, e, em seguida, é feita a remoção desse molde, geralmente por lavagem com solução ácida. Estes processos de síntese podem dar origem a materiais de carbono como os compósitos de carbono ou as réplicas inversas do molde, chamadas de réplicas de carbono (VELOSO E RANGEL 2009).

1.4.1.1. Nova réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)

Dentre os moldes inorgânicos que podem ser utilizados na síntese de materiais de carbono, têm destaque as argilas silicatadas como a montmorilonita, a saponita e a hectorita, todas da classe das smectitas. A hectorita sódica possui uma estrutura em camadas, no qual cada camada é constituída por três folhas, duas folhas externas compostas de tetraedros de silicatos e uma folha interna central composta de octaedros de magnésio (Figura 2). A substituição isomórfica de íons magnésio da folha interna central por íons lítio produz uma deficiência de cargas positivas nas folhas. Para que a estrutura global da argila permaneça eletricamente neutra, entre as camadas ocorre a inserção de cátions solvatados por moléculas de água. De modo geral, a hectorita apresenta a seguinte composição química: $M_{x/n}^+ [Mg_{6-x} Li_x] [Si_8] O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$, na qual M^+ representa um cátion metálico monovalente, geralmente o Na^+ , x é o grau de substituição isomórfica (normalmente entre 0,5 e 1,3).

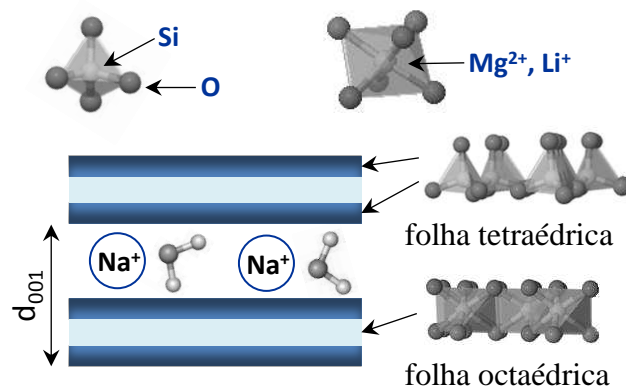


Figura 2. Representação esquemática da estrutura de uma hectorita sódica. Adaptada de Perotti e colaboradores (PEROTTI *et al.* 2011).

A hectorita apresenta algumas propriedades peculiares, como a baixa reatividade e a facilidade de perda de estrutura de empilhamento, devido a sua baixa densidade de carga em um processo conhecido como esfoliação. Nesse processo de esfoliação de argilas em meio aquoso, ocorre a hidratação dos íons presentes no domínio interlamelar, como o sódio e o potássio, devido à sua alta hidrofiliabilidade. Durante a incorporação do solvente no domínio interlamelar, o átomo de oxigênio da água se coordena aos íons Na^+ , enquanto os átomos de hidrogênio da molécula formam ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo com os átomos de oxigênio da superfície da argila (HENSEN *et al.*, 2002). A pressão osmótica causada pela solvatação dos cátions na intercamada então se torna suficientemente maior que as forças que mantêm a estrutura empilhada por interação eletrostática do cátion com a lamela, o que permite a separação das lamelas (BURGENTZLÉ *et al.*, 2004; PANDEY *et al.*, 2005).

Portanto, materiais lamelares que possuem essa característica de fácil esfoliação são desejáveis para a produção de alguns nanocompósitos esfoliados à base de polímeros e argila.

Uma alternativa de substrato utilizada como fonte de carbono para a produção de réplicas e compósitos de carbono são os biopolímeros (SCHNEPP, 2013). Dentre os vários biopolímeros existentes, o amido derivado de mandioca (*M. esculenta*) se destaca como uma opção interessante, pois pode ser produzido em grandes quantidades a baixo custo (LEBOT, 2009). As lavouras de mandioca requerem baixo tratamento da área plantada e apresentam alta resistência a pragas, comumente encontradas em outros cultivos (LEBOT, 2009). Além disso, o cultivo de mandioca apresenta o maior rendimento por área plantada dentre os produtos amiláceos (EL-

SHARKAWY, 2004). Uma característica que torna interessante a utilização do amido de mandioca é a sua atual comercialização em quantidades consideráveis, isto é, já são encontradas no mercado em grande escala.

A estrutura do amido é constituída basicamente de dois tipos de polissacarídeos, a amilose e a amilopectina (BATES *et al.* 1943). As razões entre as quantidades de amilose e amilopectina diferem segundo a variedade de mandioca, mas normalmente estão entre 20% e 80%, respectivamente (CHARLES *et al.* 2005). A amilose é uma molécula linear formada por unidades D-glicose ligadas em α (1 \rightarrow 4), enquanto que a amilopectina é uma molécula altamente ramificada formada por unidades D-glicose ligadas em α (1 \rightarrow 4) e com ligações α (1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação. As estruturas da amilose e da amilopectina são apresentadas na Figura 3.

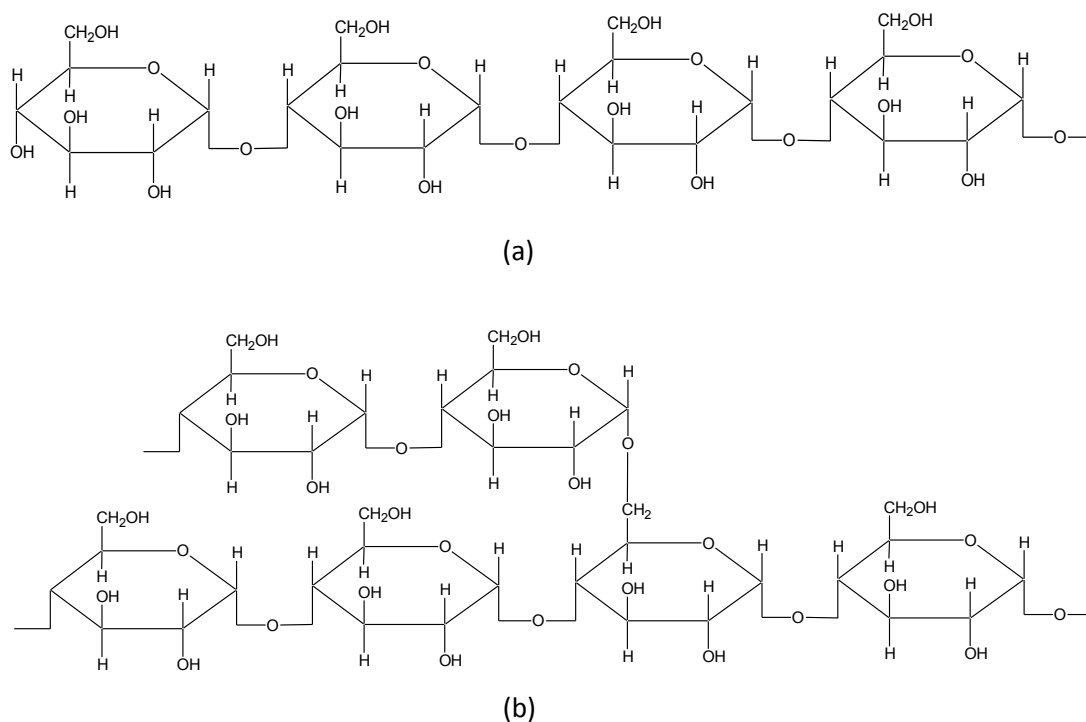


Figura 3. Estruturas representativas da (a) amilose e da (b) amilopectina.

1.4.1.2. Réplica de carbono derivada de hidróxido duplo lamelar

Recentemente foi desenvolvida uma réplica de carbono, utilizando os hidróxidos duplos lamelares (HDL) como molde inorgânico (LEROUX e DUBOIS, 2006; LEROUX *et al.*, 2006; STIMPFLING e LEROUX, 2010). Os HDL possuem estrutura similar a brucita, um mineral de fórmula $Mg(OH)_2$, onde os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices

ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Quando, nesse tipo de estrutura, cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes a lamela passa a apresentar carga residual positiva. Para que o sistema adquira a eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com domínio interlamelar pouco ordenado. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares (CAVANI *et al.*, 1991; TRONTO, 2006). A Figura 4 mostra a representação esquemática de um HDL.

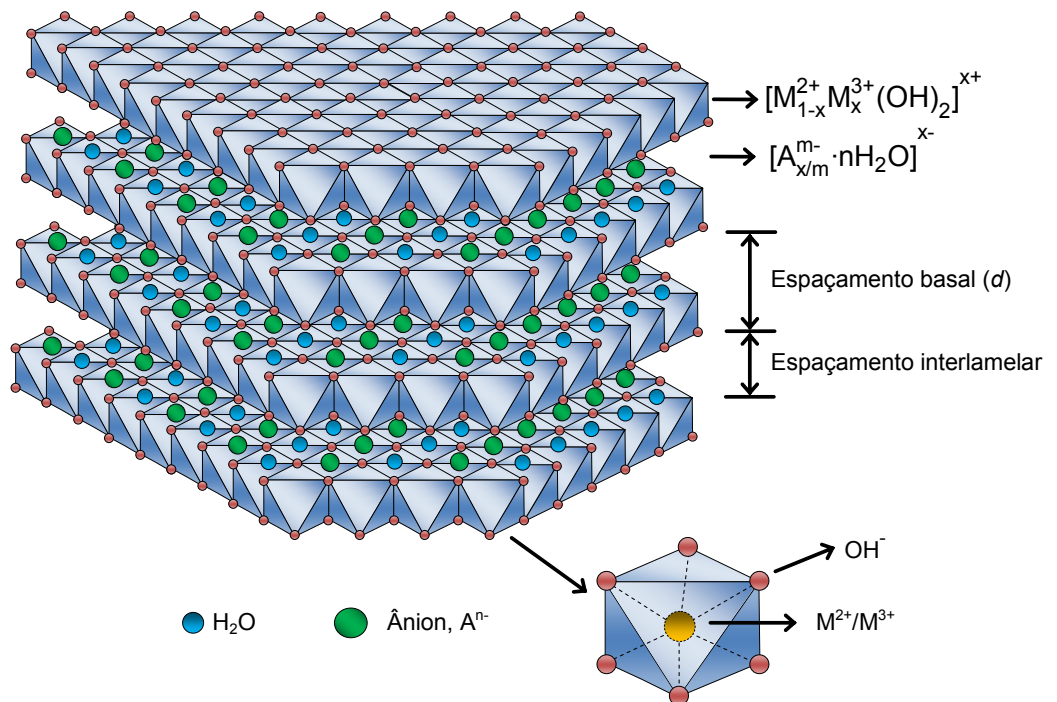


Figura 4. Representação esquemática da estrutura de um HDL.

Um grande número de HDL, naturais e sintéticos, contendo vários cátions metálicos, tem sido estudados. Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte da camada inorgânica devem obrigatoriamente apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa entre 0,50-0,74 Å. Por meio da variação dos cátions metálicos, da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar, pode ser preparada uma grande variedade destes materiais (Tabela 1). Também é possível a síntese de HDL contendo mais de um cátion bivalente e/ou trivalente, o que amplia

ainda mais as possibilidades quanto à composição. A razão entre os cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} também é muito importante na formação destes materiais. A alteração na razão entre os cátions metálicos causa uma variação na densidade de carga da lamela, pois, como já foi dito anteriormente, a carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes na estrutura das folhas inorgânicas (CREPALDI e VALIM, 1998; VACCARI, 1998; RIVES e ULIBARRI, 1999; CHOY *et al.*, 2000; LEROUX e BESSE, 2001; CUNHA *et al.*, 2010).

Tabela 1. Associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes em HDL (TRONTO, 2006)

Cátion Bivalente	Cátion Trivalente														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	•	•
Ni	•	•	•	•	•	•				•					
Zn	•		•												
Cu	•		•												
Co	•	•	•	•					•	•					
Mn	•		•		•			•							
Fe	•	•													
Ca	•														
Li**	•														
Cd	•														

**tetravalente*, ** *monovalente*

Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions interlamelares que podem compensar a carga residual positiva das lamelas. Entretanto, a obtenção de materiais puros e cristalinos não é uma tarefa fácil. Geralmente, ânions inorgânicos simples que apresentam maior relação carga/raio têm tendência maior para serem intercalados. Isto ocorre porque estes ânions apresentam maior interação eletrostática com as camadas inorgânicas. Para a intercalação de ânions orgânicos, devem ser levados em consideração fatores como a geometria do ânion, a interação que ocorre entre os ânions, o tamanho, e a relação entre o tamanho e a carga (LEROUX e BESSE, 2004).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho investiga o desenvolvimento de réplicas de carbono, obtidas a partir de materiais lamelares, e a avaliação do uso destes materiais de carbono como adsorventes em estudos para remoção do pesticida dicamba em solução aquosa.

2.2. Objetivos específicos

- Síntese e caracterização da nova réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca (*M. esculenta*).
- Síntese e caracterização da réplica de carbono derivada de hidróxido duplo lamelar de zinco/alumínio intercalado com vinilbenzenosulfonato.
- Estudo da influência do pH e da temperatura na adsorção do herbicida dicamba nas réplicas de carbono.
- Estudo cinético da adsorção do herbicida dicamba nas réplicas de carbono.
- Determinação das isotermas de adsorção do herbicida dicamba nas réplicas de carbono.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho tem grau de pureza analítica e toda água utilizada foi previamente destilada e deionizada.

Para a síntese da nova réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca foi utilizada hectorita sódica Laponite[®] da Rockwood Aditives e amido de mandioca comercial, sem prévia purificação.

Na preparação da réplica de carbono derivada de HDL foram utilizados os seguintes reagentes: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), NaOH (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) e 4-vinilbenzenosulfonato de sódio ($C_8H_7NaO_3S$; Aldrich, $\geq 90\%$).

Nos estudos de adsorção de pesticida em réplicas de carbono, utilizou-se o Padrão Analítico do pesticida dicamba (Sigma-Aldrich).

3.1. Preparação da réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca

A réplica de carbono, nomeada a partir de agora como RC-LAP, foi sintetizada a partir de hectorita sódica e amido de mandioca (*M. esculenta*). A preparação inicial foi realizada com a adição de 10 g de amido de mandioca, em 200 mL de água deionizada. A suspensão formada foi aquecida a temperatura de 80 °C sob refluxo e mantida sob agitação constante por 2 h, formando um gel de aspecto uniforme. Ao mesmo tempo, 10 g de hectorita sódica foram adicionadas a 200 mL de água. A suspensão formada foi também aquecida a temperatura de 80 °C sob refluxo e mantida sob agitação constante por 2 h. Após esse tempo, as porções contendo amido e hectorita foram misturadas sob agitação constante e temperatura de 80 °C sob refluxo por mais duas horas, a mistura obtida apresenta proporções iguais em massa de amido de mandioca e hectorita sódica. Em seguida o gel foi seco em estufa a 65 °C e o material resultante foi macerado até formação de grânulos pequenos e uniformes. O material formado, foi nomeado como HA50% devido a presença de hectorita e amido nas mesmas proporções. Esse material foi então calcinado sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, a temperatura de patamar de 850 °C mantida por 4 h. O compósito de carbono obtido após o tratamento térmico foi denominado como CC. Em seguida, para obtenção da réplica de carbono, o CC

foi submetido a uma série de tratamentos químicos para lixiviação dos metais e silício presentes. O CC foi primeiramente suspenso em 1,00 L de uma solução de HCl $6,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 72 h. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com 2,00 L de água deionizada. O sólido resultante foi resuspenso em uma solução HF (40 %) por 72 h. Após isto, o material resultante e lavado com 2,00 L de água deionizada. Por fim, a réplica de carbono obtida, nomeada como RC-LAP, foi seca em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizada por diversas técnicas de análises.

3.2. Preparação da réplica de carbono derivada do HDL

A réplica de carbono, nomeada a partir de agora como RC-HDL, foi sintetizada a partir de um hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio intercalado com ânions vinilbenzenosulfonato ($\text{Zn}_2\text{Al/VBS}$). O HDL foi preparado pelo método de coprecipitação a pH constante, como descrito a seguir: uma solução contendo 0,2 mol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,1 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 0,180 L de água foi adicionada gota a gota sobre vigorosa agitação sobre uma solução contendo 0,5 mol de VBS em 0,850 L de H_2O . A suspensão resultante foi agitada por 18 h numa temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$. O material resultante foi lavado e separado por centrifugação, seco a vácuo na presença de sílica gel. Para a polimerização do monômero intercalado, o $\text{Zn}_2\text{Al/VBS}$ foi calcinado sob atmosfera de oxigênio com velocidade de fluxo de $150 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o material resultante foi nomeado de $\text{Zn}_2\text{Al/VBS-200}$. Em seguida, para obtenção do compósito de carbono (CC), o material foi calcinado novamente sob atmosfera de nitrogênio com velocidade de fluxo de $150 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Os procedimentos de calcinação foram determinados a partir das análises de TG-DSC-MS. Em seguida, o material resultante dos processos de calcinação foi suspenso em 1,00 L de uma solução de HCl $5,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 72 h. Por fim, a réplica de carbono (RC) obtida foi centrifugada, lavada com água separada por filtração a vácuo. A réplica de carbono obtida, nomeada como RC-HDL, foi seca em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizada por diversas técnicas de análises.

3.3. Caracterização dos materiais sólidos

As análises de difração de raios X no pó foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000 usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K α_1 com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com um passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. As curvas de ATG-ATD-MS foram realizadas usando um equipamento Netzsch modelo STA 409 PC – Luxx acoplado a um Netzsch modelo QMS 403 C – Aeólos. A taxa de aquecimento utilizada foi $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de nitrogênio (99% N₂) de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente até 1000°C . As análises de área superficial e distribuição de tamanho médio de poros por adsorção de N₂ utilizando o método BET foram realizadas num aparelho Autosorb – Quantachrome Nova 1200. Antes das análises as amostras foram degaseificadas por 2 h em uma temperatura de 120°C . As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando um microscópio de varredura Quanta 3D FEG. As amostras foram suportadas no porta amostra pela dispersão do pó sobre uma fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter BAL-TEC, MED 0,20. O ponto de carga zero das partículas foi determinado por meio de medidas de potencial zeta das partículas dispersas em soluções com diferentes pH, utilizando um titulador automático acoplado a um sistema de medidas zeta-sizer Malvern ZetaNano ZS- MPT 2. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram feitas em um espectrômetro UNI-SPECS UHV. Os espectros foram obtidos usando uma fonte de magnésio com linha K α ($E = 1253,6 \text{ eV}$) e a passagem de energia no analisador foi definida em 10 eV . A pressão na câmara analítica foi mantida menor que 10^{-7} Pa . A escala de energia de ligação foi calibrada utilizando a linha 4f do Au. A composição superficial do material foi estudada com base nas áreas e energias de ligação dos níveis centrais C 1s e O 1s para RC-LAP e C 1s, O 1s e S 2p para RC-HDL.

3.4. Estudos de adsorção

Em todos os experimentos de adsorção o sobrenadante foi separado do material sólido por centrifugação.

3.4.1. Sorbato

Para os estudos de adsorção na RC-LAP e RC-HDL, foi utilizado como adsorbato o pesticida dicamba. Foi preparada uma solução estoque do sorbato ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), o pH desta solução foi medido e o valor encontrado foi de aproximadamente 2,41. A partir da solução estoque, diluições subsequentes foram feitas em água.

3.4.2. Análise da concentração do dicamba

A concentração do dicamba no sobrenadante foi determinada usando um Espectrofotômetro UV-Vis da Thermo modelo Evolution 300. As medidas de absorvância foram realizadas em um comprimento de onda de 275 nm. Para estas análises foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

A concentração do dicamba adsorvido (q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) na fase adsorvente foi quantificada conforme a Equação 1:

$$q_e = V \cdot \frac{(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

onde C_o é a concentração inicial do sorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e é a concentração final do sorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V é o volume da solução (L) e m é a massa de réplica de carbono (g).

3.4.3. Estudo do pH e da temperatura de adsorção

As suspensões de estudo foram preparadas pela adição de 10 mg de RC em 20 cm^3 de soluções contendo o herbicida dicamba ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os valores de pH estudados variaram entre 2,00 e 11,00, ajustados por meio de soluções tampão e mantidos a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação.

Para o estudo da temperatura foram utilizados os seguintes valores de temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, a concentração da solução de dicamba foi de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A análise da concentração do sorbato foi realizada como descrito anteriormente. Em todos os estudos as suspensões foram colocadas em banho termostaticado, sob agitação, durante 24 h.

3.4.4. Cinética de adsorção

As suspensões de estudo foram preparadas pela adição de 30 mg de RC em 25 cm³ de solução contendo o herbicida dicamba (500 mg·L⁻¹). As suspensões foram colocadas em banho termostatizado, sob agitação, durante diferentes intervalos de tempo, entre 15 min. e 2 h, a uma temperatura de 25 °C. A análise da concentração do dicamba foi realizada por espectroscopia UV-Vis como descrito anteriormente.

3.4.5. Determinação das isotermas de adsorção

Os experimentos realizados para a construção das isotermas de adsorção foram feitos pelo método de batelada. Uma massa constante de 30 mg de RC foi adicionada em 25 cm³ das soluções contendo o sorbato. A faixa de concentração das soluções variou de 25 a 1000 mg·L⁻¹. As suspensões foram colocadas em um banho termostatizado a 25 °C, sob agitação, durante 24 h. Depois deste tempo o material sólido foi separado por centrifugação. A concentração do sobrenadante foi determinada por espectroscopia UV-Vis como descrito anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Nova réplica de carbono derivada de hectorita sódica e amido de mandioca

4.1.1. Caracterização dos sólidos

Os difratogramas de raios X (DRXP) no pó obtidos para os materiais são apresentados na Figura 5. A Figura 5(a) apresenta o DRXP do amido, onde o amido de mandioca nativo apresenta picos de difração na região 2θ entre 15 e 25°, que estão associados a organização hierárquica das cadeias de amilopectina por todo grânulo (GALLANT *et al.*, 1997). Os picos observados em (2θ) 14,9; 15,2 e 23,0 graus são característicos da estrutura tipo-A (arranjo monoclinico), e os picos mais intensos observados em 17,1 e 17,9 graus são característicos do tipo-B (arranjo hexagonal), fazendo com que a estrutura cristalina final do amido de mandioca seja uma combinação dos dois tipos conhecidos como tipo-C (GALLANT *et al.*, 1997). A Figura 5(b) apresenta o DRXP da hectorita pristina. Devido à alta natureza hidrofílica dessa argila o difratograma apresenta um pico largo acima do pico do espaçamento basal, relacionado apenas à presença de íons Na^+ ($2\theta = 6,75^\circ$; $d_{001} = 1,31 \text{ \AA}$). Esse fenômeno é ocasionado pela presença de uma pseudo-camada de moléculas de água (valor próximo a 2,5 Å de espessura) que rodeiam os cátions presentes no domínio interlamelar, acarretando em um aumento no espaçamento basal detectado (BRIGATTI *et al.*, 2006). A Figura 5(c) mostra o DRXP para o HA50%, o aparecimento do pico em $2\theta = 61$ graus (marcado na figura com o sinal ●) indica a presença da hectorita no material. Também é possível notar a presença de picos exibindo várias ordens de reflexão basal ($00l$), indicado a existência de uma estrutura lamelar ordenada. O espaçamento basal calculado a partir do pico $d_{(001)}$ foi de 1,35 nm. Descontando-se o valor da espessura da lamela da argila hectorita que é de 0,96 nm, a distância interlamelar encontrada é de 0,4 nm. Este valor de distância interlamelar sugere a incorporação de monocamadas de moléculas de amilose e/ou amilopectina entre as lamelas da argila. Nesse arranjo interlamelar, as biomoléculas provavelmente adotam uma orientação preferencial onde os anéis estão paralelos às lamelas inorgânicas. A Figura 5(d) apresenta o difratograma da RC-LAP, a ausência de picos de difração demonstra que os tratamentos térmicos e químicos provocaram a

degradação da estrutura lamelar ordenada, formando um composto amorfo. Os picos marcados com \circ são referentes ao alumínio do porta amostras utilizado. A Figura 5(e) apresenta o difratograma da RC-LAP-dicamba, que é referente à RC-LAP submetida ao experimento de adsorção, na qual a concentração de dicamba foi de $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, esta é a concentração máxima de adsorção deste pesticida na RC-LAP.

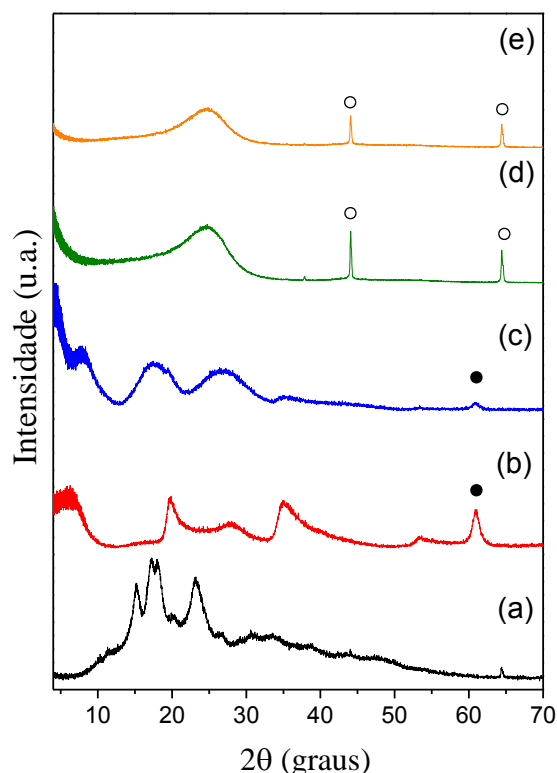


Figura 5. DRXP dos materiais: (a) amido de mandioca; (b) hectorita; (c) HA50%; (d) RC-LAP; (e) RC-LAP-dicamba (\circ picos referentes ao alumínio do porta amostra).

A Figura 6 apresenta os resultados de TGA-MS para no HA50%. A primeira etapa de decomposição térmica ocorre da temperatura ambiente até $240 \text{ }^\circ\text{C}$, com a detecção dos fragmentos $m/z = 17$ e $m/z = 18$, referentes à liberação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e vapor de água (H_2O), respectivamente. A partir da temperatura de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ é possível notar a detecção do fragmento $m/z = 44$, referente a liberação de gás carbônico (CO_2). Nesta primeira etapa, a perda de massa de material foi de 9,80%. A segunda etapa de decomposição térmica ocorre da temperatura de $240 \text{ }^\circ\text{C}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com a detecção dos fragmentos $m/z = 16$, $m/z = 17$, $m/z = 18$ e $m/z = 44$, referentes à liberação de metano (CH_4), radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), vapor de água (H_2O) e gás carbônico (CO_2), respectivamente (AGGARWAL *et al.* 1997). Nesta

etapa, a perda de massa do material foi de 33,4%. A terceira e última etapa de decomposição térmica ocorre da temperatura de 600 °C até 1000 °C, com a detecção dos fragmentos $m/z = 17$, $m/z = 18$ e $m/z = 44$, referentes à liberação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), vapor de água (H_2O) e gás carbônico (CO_2). Nesta etapa, a perda de massa do material foi de 3,30%. As condições de taxa de aquecimento e o fluxo de gás N_2 utilizados para a síntese da RC-LAP foram as mesmas utilizadas nas análises de TGA-MS.

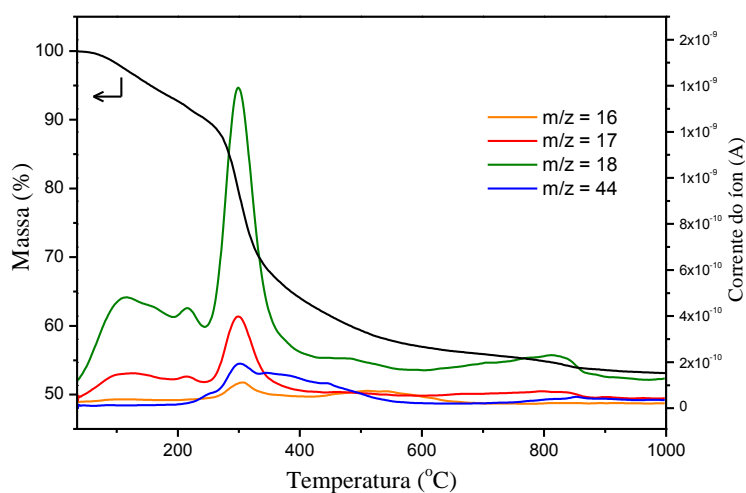


Figura 6. TGA-MS para o HA50%.

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para a RC-LAP é apresentada na Figura 7. De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), esta isoterma é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos (IUPAC 1985). Para este material, o valor da área superficial calculada pelo método BET foi de $1642 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

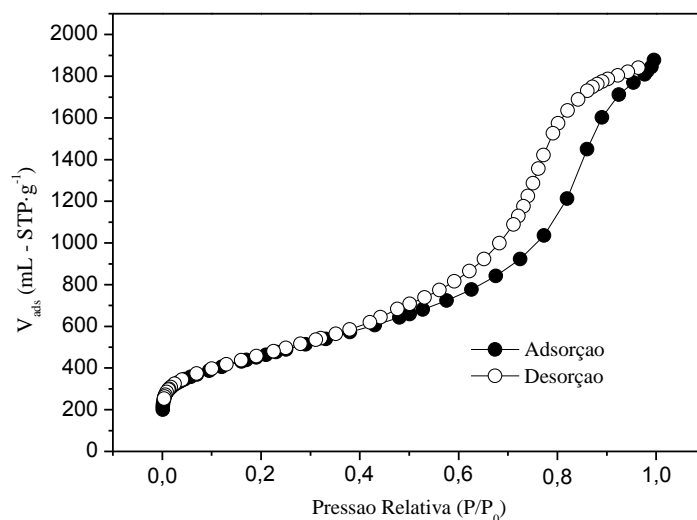


Figura 7. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 da RC-LAP.

A Figura 8 apresenta a distribuição de poros para RC-LAP realizada por meio do método BJH. O material exibe uma distribuição relativamente estreita de poros, com um tamanho de mesoporos centrado em 13 nm.

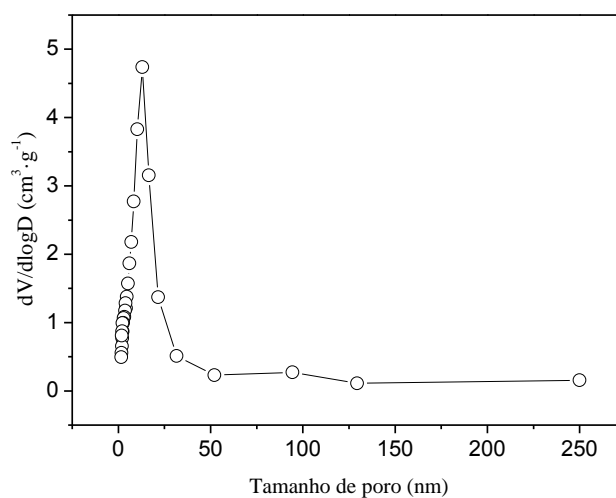


Figura 8. Distribuição de poros da RC-LAP pelo método BJH.

As imagens representativas de MEV para HA50% e RC-LAP são apresentadas na Figura 9. O HA50%, Figura 9(a), apresenta morfologia compacta com partículas de diferentes tamanhos e formas. Para a RC-LAP, Figura 9(b), as partículas também apresentam tamanhos e formas bastante diferentes. Entretanto, para este material as partículas não estão compactadas, apresentado um grande número de poros.

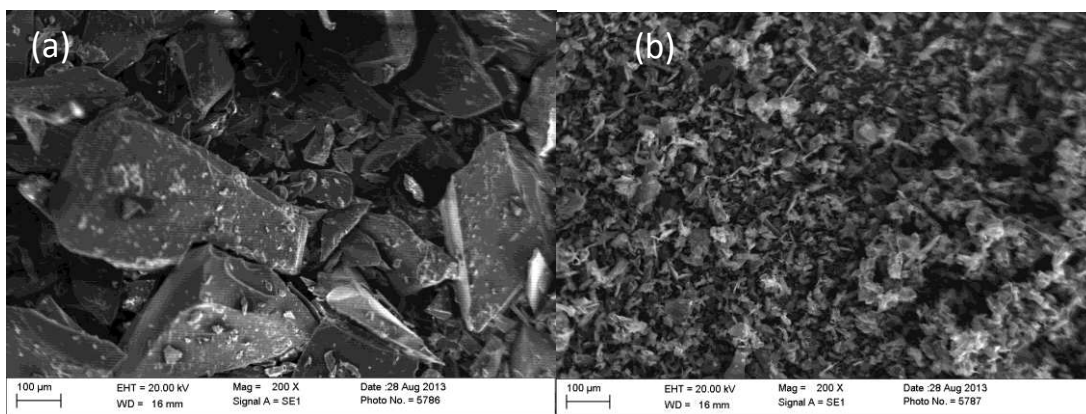


Figura 9. Imagens representativas de MEV para (a) HA50%; (b) RC-LAP.

O espectro XPS para a RC-LAP é apresentado na Figura 10. O levantamento do espectro é inicialmente exibido de forma geral com o objetivo de caracterizar os átomos da superfície do material. A RC-LAP tem um pico para o C1s com energia de ligação do carbono grafítico em 284,6 eV, valor igual ao reportado na literatura (XIE e SHERWOOD, 1990). O C1s representa 94,20% dos átomos da superfície total da RC-LAP. O O1s apresenta energia de ligação em 533,1 eV e representa 5,02% dos átomos da superfície. Também é possível notar a presença dos picos F1s, Cl2p e Mg2s com energias de ligação em 689,60; 200,60 e 89,85, respectivamente. Estes últimos representam 0,78% da superfície do material. O flúor e o cloro são provavelmente procedentes dos tratamentos ácidos com HCl e HF aplicados durante a síntese da RC-LAP, o Mg é procedente da composição da hectorita.

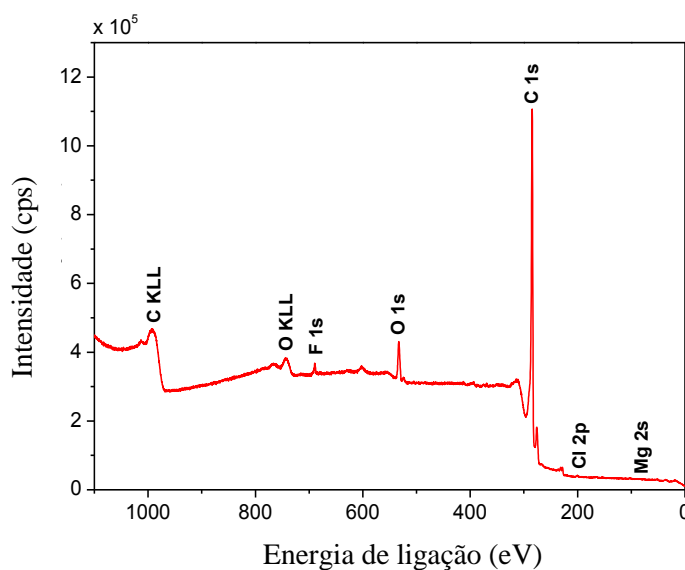


Figura 10. Levantamento do espectro de XPS para a RC-LAP.

A Figura 11 apresenta o espectro XPS para o carbono (C1s) e oxigênio (O1s) da RC-LAP. O resultado da deconvolução dos picos do C1s e O1s é apresentado na Tabela 2. Para o C1s é possível notar, a presença de C-O, C=O e O-C=O com energias de ligação de 286,15; 287,01 e 288,49 eV, respectivamente, além da presença já esperada de C-C e C-H. Para o O1s pode ser observada a presença de O=C, O-C O-C=O, com energias de ligação de 531,22, 533,02, e 534,56 eV, respectivamente.

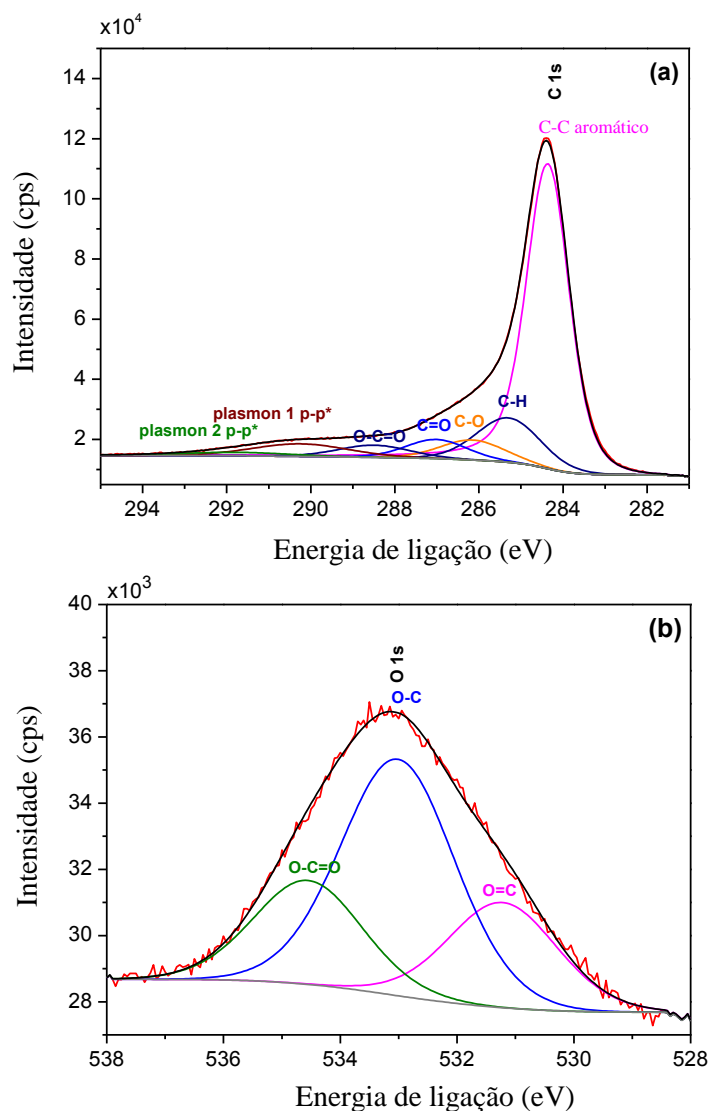


Figura 11. Espectro XPS para (a) carbono (C1s) e (b) oxigênio (O1s) da RC-LAP.

Tabela 2. Porcentagens atômicas de carbono (C1s) e oxigênio (O1s) da RC-LAP por XPS

	Atribuição do sinal E (eV)	Área (%)
C1s	C-C (284,36)	65,57
	C-H (285,30)	12,62
	C-O (286,15)	5,73
	C=O (287,01)	5,20
	O-C=O (288,49)	3,88
O1s	O=C (531,22)	23,04
	O-C (533,02)	54,19
	O-C=O (534,56)	22,78

4.1.2. Experimentos de adsorção do dicamba na RC-LAP

4.1.2.1. Efeito do pH

Um dos fatores determinantes que controlam o fenômeno de adsorção é o pH do meio reacional, influenciando tanto os grupos químicos da superfície do adsorvente quanto a carga do adsorbato. Para valores de pH maiores que o pK_a do dicamba ($pK_a = 1,87$), a molécula do herbicida estará na forma aniônica. Com relação ao adsorvente (RC-LAP), em valores de pH menores que o pH onde a densidade de carga na superfície é zero (pH_{pzc}), a RC-LAP fica carregada positivamente e em valores de pH maiores que o pH_{pzc} a RC-LAP fica carregada negativamente. O pH_{pzc} encontrado para a RC-LAP foi de 4,1.

A Figura 12 apresenta o estudo da influência do pH do meio reacional no processo de adsorção do dicamba na RC-LAP. Em todos os valores de pH estudados, a molécula do herbicida está desprotonada, na forma aniônica ($pH > pK_a$).

Em relação à superfície da RC-LAP, nos valores de pH estudados de 2,0 e 4,0, esta se encontra carregada positivamente ($pH < pH_{pzc}$). Assim, as espécies carregadas negativamente do dicamba são atraídas pela superfície positiva da RC-LAP por meio de interações eletrostáticas. Para o valor de $pH = 2$, existe uma maior quantidade de espécies carregadas positivamente na superfície da RC-LAP o que explica a sua alta capacidade de adsorção de $222,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Para o $pH = 4$, onde a

superfície da RC-LAP se encontra próximo do valor de pH_{pzc} , a capacidade de adsorção diminui pela metade com valor de $111,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nos valores de pH próximos de 6,0; 8,0 e 11,5, a superfície da RC-LAP está carregada negativamente ($pH > pH_{pzc}$), o que explica a diminuição da adsorção do herbicida pela RC-LAP nestes valores. Além disso, em valores de pH acima de 7 pode ocorrer uma competição pela superfície da RC-LAP entre o herbicida carregado negativamente e grupos OH^- do meio.

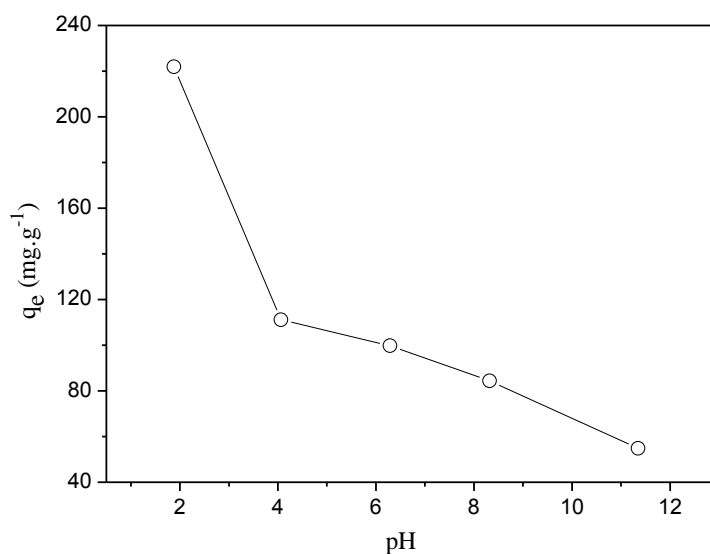


Figura 12. Efeito do pH na adsorção do pesticida dicamba em RC-LAP.

4.1.2.2. Efeito da temperatura

O estudo da influência da temperatura na adsorção do dicamba na RC-LAP revelou que a quantidade do herbicida adsorvido diminui com o aumento da temperatura. Para obter os parâmetros termodinâmicos da adsorção, ΔH (variação da entalpia), ΔS (variação da entropia) e ΔG (variação da energia livre de Gibbs), foram utilizadas as equações 2 e 3:

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

onde k_d corresponde à razão entre q_e e C_e . Os parâmetros termodinâmicos obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção do dicamba na RC-LAP

ΔG° (J·mol ⁻¹)				ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
303 K	313 K	323 K	333 K		
-646,0	-499,1	-352,3	-205,5	-5,095	-14,68

O valor do ΔG , além de medir a força que orienta determinada reação, também indica o quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema (YAVUZ *et al.* 2003). Os valores negativos de ΔG obtidos nestes experimentos para todas as temperaturas estudadas e que se tornam menos negativos com o aumento da temperatura (Tabela 3), indicam que as formas adsorvidas são mais estáveis que aquelas em solução e que uma adsorção mais favorável é obtida a menores temperaturas. O pequeno valor negativo do ΔH (-5,095 kJ·mol⁻¹), indica que o processo de adsorção foi de natureza exotérmica, envolvendo fracas forças de atração. Isso explica a diminuição da capacidade de adsorção da RC-LAP com o aumento da temperatura, pois como o processo de adsorção foi exotérmico, o equilíbrio de adsorção se desloca no sentido endotérmico, ou seja, no sentido de adsorver menos quantidade de dicamba.

O $\Delta S < 0$ (-14,68 J·K⁻¹·mol⁻¹) para a adsorção do dicamba na RC-LAP, sugere uma diminuição da desordem na interface sólido-solução após a adsorção, possivelmente devido à ligação das moléculas do dicamba com a superfície do adsorvente.

4.1.2.3. Cinética de adsorção

4.1.2.3.1. Efeito do tempo de contato na adsorção de dicamba na RC-LAP

O efeito do tempo de contato na adsorção de dicamba pela RC-LAP é apresentado na Figura 13.

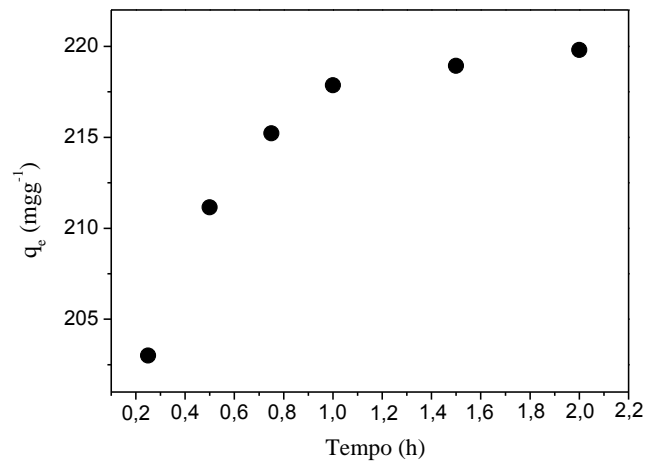


Figura 13. Efeito do tempo na adsorção do pesticida dicamba pela RC-LAP.

Os experimentos de cinética mostraram que o equilíbrio de adsorção foi alcançado a partir de aproximadamente 1 hora.

4.1.2.3.2. Modelo cinético

A cinética de adsorção do dicamba na RC-LAP foi investigada por três modelos: o modelo de pseudo primeira-ordem, o modelo de pseudo segunda-ordem e o modelo de difusão intrapartícula. A equação de pseudo primeira-ordem é apresentada pela equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Em que k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio. Depois da integração da equação 4, e aplicando as condições que $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$, a equação 4 transforma-se na equação 5:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

A equação de pseudo segunda-ordem pode ser expressa pela equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Em que k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem. Fazendo a integração da equação 6 e aplicando as condições iniciais, tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

Ou equivalentemente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Caso os modelos acima não forneçam um mecanismo definitivo, o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris pode ser testado. O modelo está representado pela equação 9:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (9)$$

Em que k_i é a constante da taxa de difusão intrapartícula e C o intercepto. Muitas vezes o modelo de difusão fornece duas etapas com inclinações diferentes, o que sugere que o mecanismo procede em duas fases de adsorção, sendo a primeira relativa ao efeito da camada limite e a segunda à difusão intrapartícula ou em poros.

A validade destes modelos foi checada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudo primeira-ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo segunda-ordem e q_t vs $t^{0.5}$ para a difusão intrapartícula, respectivamente. Para a avaliação quantitativa do melhor modelo cinético, os coeficientes de correlação (R^2) foram comparados.

Como o intercepto da reta obtido no modelo de pseudo primeira-ordem deve ser igual a $\log(q_e)$, de acordo com a equação 5, a validade do modelo está condicionada não apenas ao coeficiente de correlação mas também à satisfação da igualdade do q_e anteriormente verificado e q_e encontrado pela regressão linear.

Os estudos cinéticos revelaram que para as três equações cinéticas testadas, o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que melhor descreveu os dados cinéticos para a adsorção do dicamba na RC-LAP. Isso confirma que o controle do mecanismo de velocidade da adsorção é a adsorção química. Os parâmetros cinéticos calculados

para o dicamba adsorvido na RC-LAP, seguindo o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Cálculo de parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem

k_2 (g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	q_e (mg·g ⁻¹)	R^2
0,180	222,7	0,999

Na Figura 14 são apresentados os resultados obtidos para os dados cinéticos segundo o modelo de difusão intra-partícula.

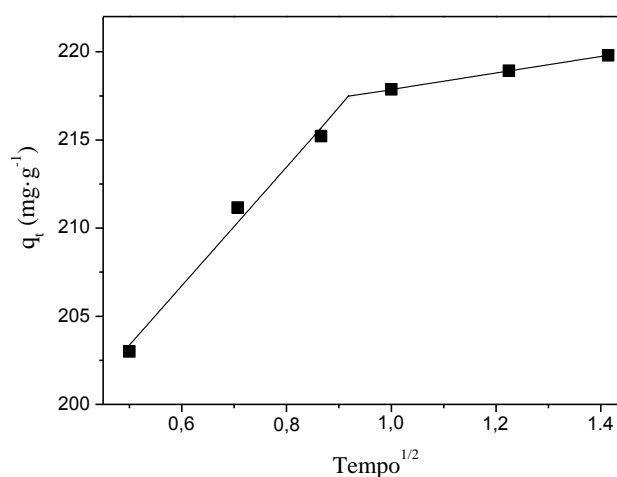


Figura 14. Modelo de difusão intrapartícula para os estudos cinéticos de adsorção do dicamba em RC-LAP.

O modelo de difusão intrapartícula é utilizado como ferramenta de identificação do mecanismo de adsorção. Dessa forma são observadas duas fases do processo de adsorção, uma relativa à adsorção na superfície e outra relativa a difusão intrapartícula.

4.1.2.4. Isoterma de adsorção

Como dito anteriormente, experimentos em batelada foram usados para interpretar o equilíbrio de adsorção. Na presente investigação, os dados experimentais obtidos foram analisados segundo o modelo da Isoterma de Langmuir e Freundlich (FREUNDLICH 1906; LANGMUIR 1918).

O modelo da Isoterma de Langmuir é descrito pela equação 10:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (10)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do sorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração do sorbato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

A equação de Langmuir pode ser rearranjada e colocada na sua forma linear que é a mais adequada para a determinação da capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}) (Equação 11):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (11)$$

O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, conseqüentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente.

O modelo da Isoterma de Freundlich que é conhecido ser satisfatório para baixas concentrações do adsorbato é expresso pela equação 12:

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (12)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do sorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_F e n são constantes de Freundlich que relatam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente.

A equação 12 também pode ser linearizada para a forma logarítmica (Equação 13) que permite a determinação das constantes de Freundlich:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \times \log C_e + \log k_F \quad (13)$$

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. A Figura 15 mostra a isoterma de adsorção para o dicamba na RC-LAP.

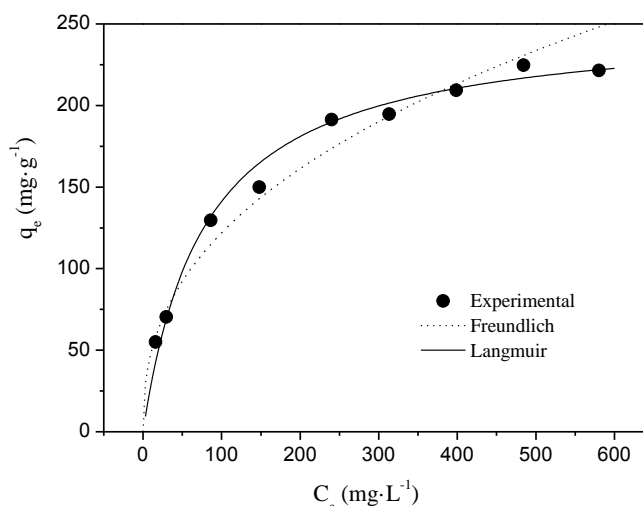


Figura 15. Isoterma de adsorção do dicamba na RC-LAP.

A Tabela 5 mostra as constantes de Langmuir e Freundlich obtidas após a linearização da isoterma para a adsorção do dicamba na RC-LAP. A equação de reta obtida para o modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de correlação (R_L^2) maior do que para o modelo de Freundlich (R_F^2). Além do R^2 , outros parâmetros calculados de Langmuir e Freundlich são reportados na Tabela 5.

Tabela 5. Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção do dicamba na RC-LAP

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
Q_{max} (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	R_L^{2*}	k_F	N	R_F^{2*}
251,9	0,01276	0,989	3,590	2,475	0,950

* R_L^2 e R_F^2 : coeficientes de correlação de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção da RC (Q_{max}), segundo o modelo de isoterma de Langmuir, revelou que 1,00 g de RC-LAP adsorveu 251,9 mg (1,14 mmol) de dicamba.

4.2. Réplica de carbono derivada do HDL

4.2.1. Caracterização dos sólidos

O DRXP obtido para o material precursor é apresentado na Figura 16(a). O valor de espaçamento basal encontrado para o Zn_2Al/VBS , calculado a partir da equação de Bragg e da média dos picos basais (00 l), (003), (006), (009), (0012) e (0015) foi de 18,2 Å. Este valor de espaçamento basal é coerente com a formação de bicamadas de ânions VBS entre lamelas inorgânicas do HDL. O valor de espaçamento basal está de acordo com os valores reportados na literatura para este tipo de material (LEROUX e TAVIOT-GUE'HO, 2005).

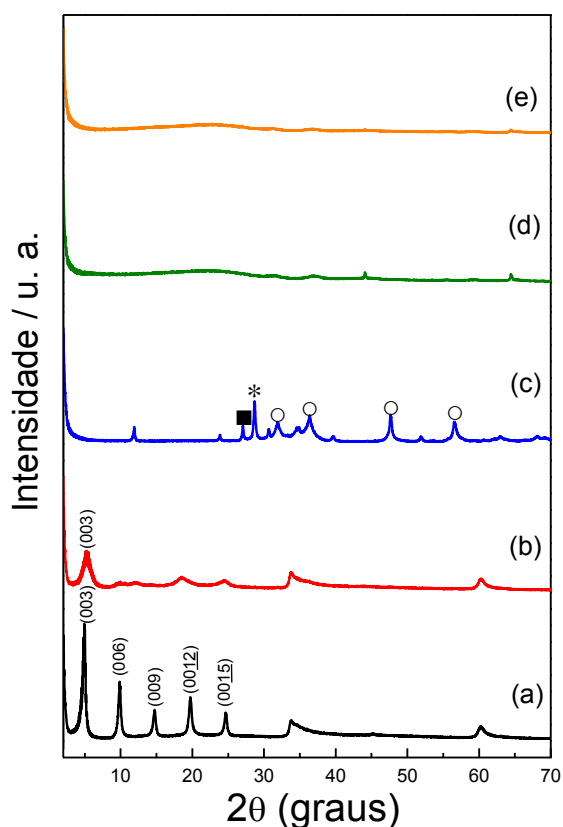


Figura 16. DRXP dos materiais: (a) Zn_2Al/VBS ; (b) $Zn_2Al/VBS-200$; (c) CC (■ $ZnAl_2O_4$, ○ ZnO e * grafite); (d) RC-HDL; (e) RC-HDL-dicamba.

O HDL calcinado a temperatura de 200 °C, nomeado de $Zn_2Al/VBS-200$, apresenta uma menor organização estrutural, Figura 16(b). Para este material, os picos basais (00 l) estão deslocados em relação ao Zn_2Al/VBS , o valor de

espaçamento basal calculado apenas com o pico basal (003) foi de 16,7 Å. Esta contração do espaçamento basal do Zn₂Al/VBS-200 em relação ao Zn₂Al/VBS, é ocasionada pelo processo de polimerização térmica dos ânions VBS e perda de água interlamelar. O confinamento dos monômeros VBS dentro das lamelas inorgânicas do HDL proporciona, após o processo de polimerização térmica, a formação de um polímero cuja cadeia principal apresenta uma organização estrutural na qual as unidades monoméricas estão distribuídas como num polímero do tipo sindiotático. Este tipo de processo evita a formação de ligações cruzadas que podem consequentemente alterar as propriedades dos polímeros formados.

Para o material tratado termicamente a temperatura de 700 °C, nomeado de compósito de carbono CC, o difratograma é apresentado na Figura 16(c). Além da formação de um composto amorfo de carbono, os dados da difração de raios X permitem notar a presença de várias fases, entre elas, ZnO (ICDS 086254), ZnAl₂O₄ (ICDS 026849) e grafite (ICDS 031829).

Os difratogramas para a RC-HDL antes e após os experimentos de adsorção com solução de dicamba, na concentração de 1500 mg·L⁻¹, são apresentados na Figura 16(d) e (e). Nota-se que a lavagem ácida foi eficiente para a lixiviação dos metais presentes da estrutura do CC e que um material amorfo foi formado.

As curvas de TG-DTG-DSC e TG-MS para a decomposição térmica do Zn₂Al/VBS em atmosfera de ar sintético e de nitrogênio são apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Na primeira etapa de decomposição térmica, no intervalo de temperatura de 25 até 200 °C, a perda de massa do Zn₂Al-VBS em atmosfera de ar sintético e nitrogênio ocorre com a eliminação de H₂O ($m/z = 18$) de intercalação e de adsorção. Na segunda etapa de decomposição, entre a temperatura de 200 °C e 400 °C, o composto continua a perder H₂O ($m/z = 18$) devido a dextridroxilação das lamelas inorgânicas. Nas duas primeiras etapas de decomposição, as curvas de DSC mostram a ocorrência de processos endotérmicos. Na terceira etapa de decomposição térmica, para a análise realizada em atmosfera de ar sintético, a faixa de decomposição térmica de 400 até 650 °C ocorre com a eliminação de H₂O ($m/z = 18$), CO₂ ($m/z = 44$), CH₂O₂ ou C₂H₆O ($m/z = 46$), SO₂ ($m/z = 64$) e CS₂H₂ ($m/z = 78$). Em atmosfera de N₂, a terceira etapa de decomposição não apresenta a eliminação de H₂O ($m/z = 18$), CO₂ ($m/z = 44$), SO₂ ($m/z = 64$) e CS₂H₂ ($m/z = 78$). Nesta etapa, a curva DSC mostra a ocorrência de um processo exotérmico.

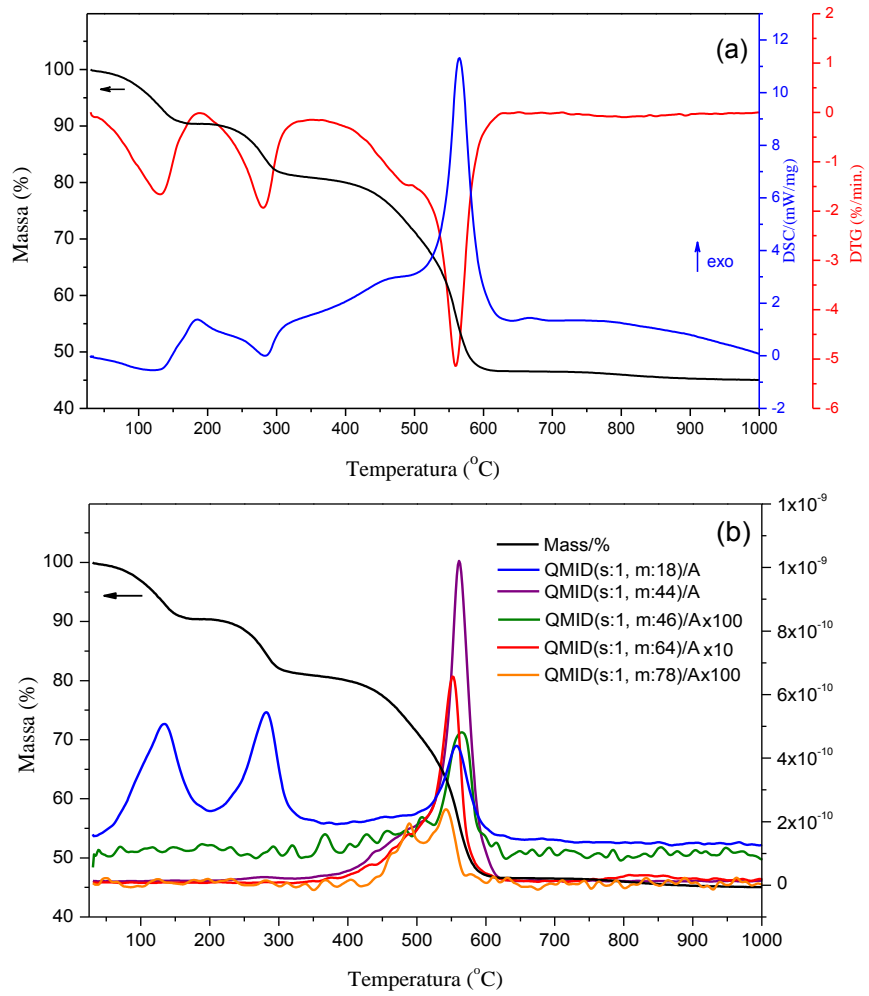


Figura 17. Zn₂Al/VBS (a) TG-DTG-DSC; (b) TG-MS $m/z = 18$, $m/z = 44$, $m/z = 46$, $m/z = 64$, $m/z = 78$; atmosfera ar sintético.

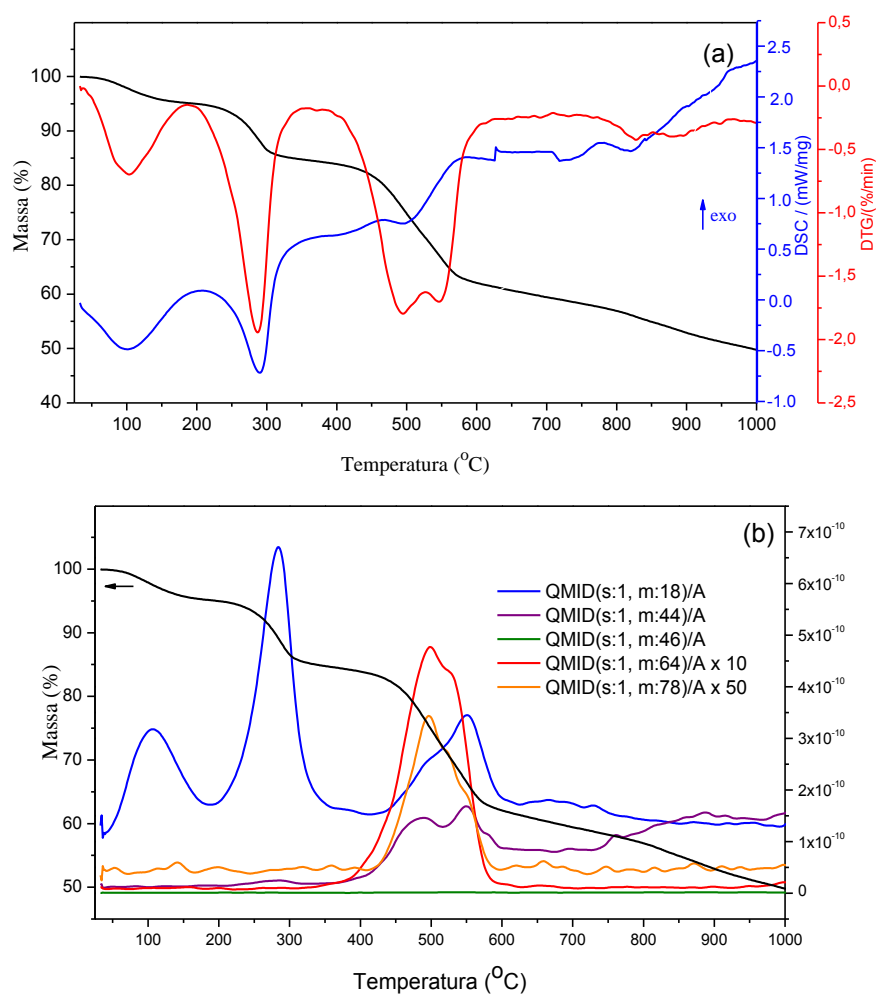


Figura 18. Zn₂Al/VBS (a) TG-DTG-DSC; (b) TG-MS $m/z = 18$, $m/z = 44$, $m/z = 46$, $m/z = 64$, $m/z = 78$; atmosfera de N₂.

A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ para a RC-HDL é apresentada na Figura 19. De acordo com a classificação da IUPAC, esta isoterma é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. Para este material, o valor da área superficial calculada pelo método BET foi de 2345 m²·g⁻¹.

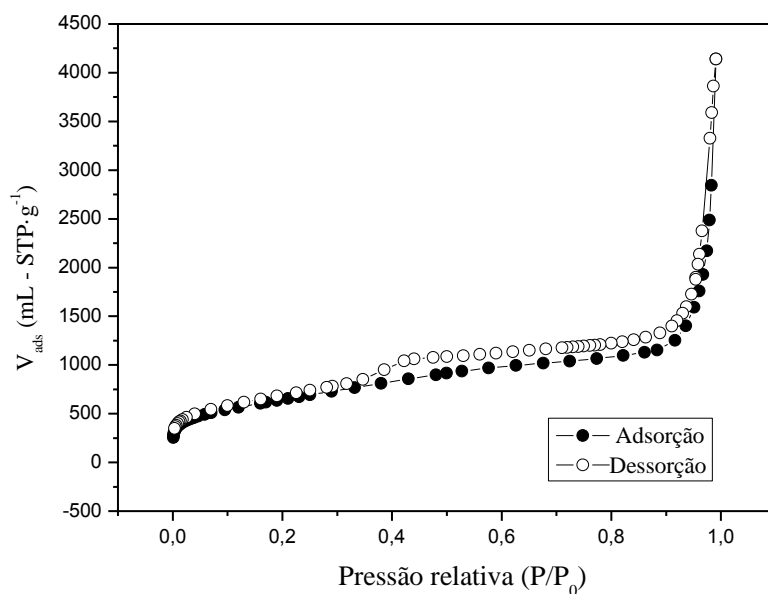


Figura 19. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 da RC-HDL.

A Figura 20 apresenta a distribuição de poros para RC-HDL realizada por meio do método BJH. O material exibe uma distribuição relativamente estreita de poros, com um tamanho de mesoporo centrado em 29 \AA .

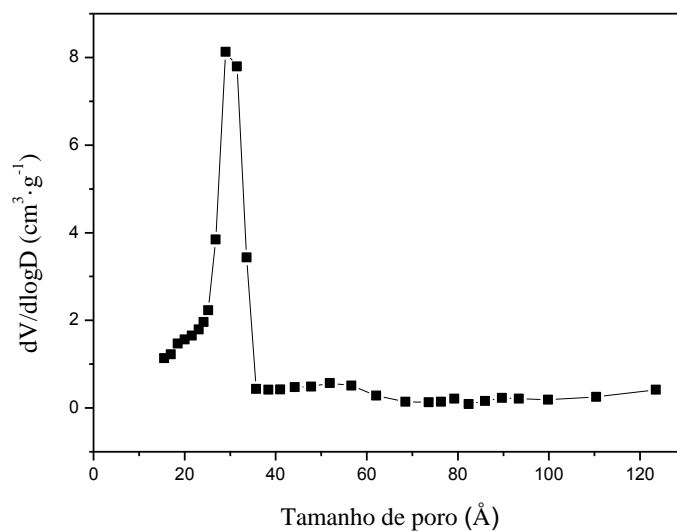


Figura 20. Distribuição de poros da RC-HDL pelo método BJH.

As imagens representativas de MEV dos materiais preparados são apresentadas na Figura 21. Para o Zn_2Al/VBS , Figura 21(a), a imagem mostra uma morfologia com placas (folhas) sobrepostas. Com o tratamento térmico à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $Zn_2Al/VBS-200$ (Figura 21b) a imagem mostra a formação de uma superfície mais

compactada. Para a RC-HDL, Figura 21(c), as partículas apresentam tamanhos e formas diferentes. Entretanto, para este material as partículas não estão compactadas, apresentado poros.

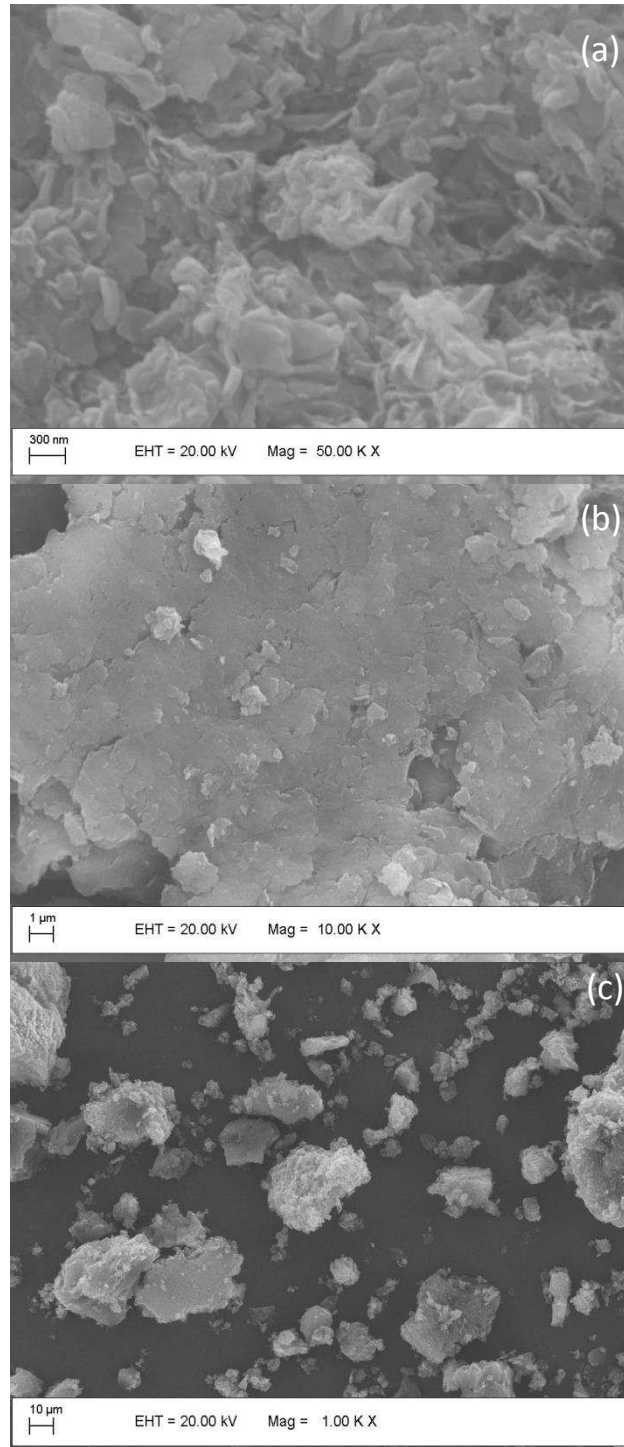


Figura 21. Imagens representativas de MEV para (a) Zn₂Al/VBS; (b) Zn₂Al/VBS-200; (c) RC-HDL.

O espectro XPS para a RC-HDL é apresentado na Figura 22. O levantamento do espectro é inicialmente exibido de forma geral com o objetivo de caracterizar os grupos funcionais da superfície do material. A RC-HDL tem um pico para o C1s com energia de ligação do carbono grafítico em 284,6 eV, valor igual ao reportado na literatura (XIE e SHERWOOD, 1990). O C1s representa 89,08% dos átomos da superfície total da RC-HDL. O O1s apresenta energia de ligação em 532,1 eV e representa 7,51% dos átomos da superfície. Também é possível notar a presença dos picos Al2p, S2p e Zn2p e Na1s com energias de ligação em 74,85; 164,35; 1022,10 e 1070,10, respectivamente. O Al2p e S2p representam 1,30 e 2,03% da superfície do material. O Zn (0,06%) e o Na (0,02%) são procedentes dos reagentes de partida da síntese do HDL intercalado com o VBS.

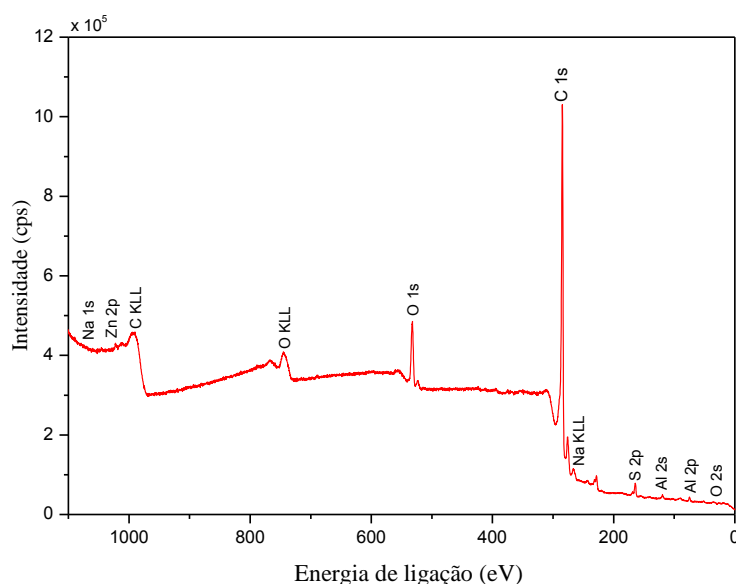


Figura 22. Levantamento do espectro de XPS para a RC-HDL.

A Figura 23 apresenta o espectro XPS para o carbono (C1s), oxigênio (O1s) e enxofre da RC-HDL. O resultado da deconvolução dos picos do C1s, O1s e S2p é apresentado na Tabela 6. Para o C1s é possível notar, a presença de C-O, C=O e O-C=O com energias de ligação de 284,45; 286,24; e 289,19 eV, respectivamente, além da presença já esperada de C-C e C-H. Para o O1s pode ser observada a presença de O=C, O-Al e O-S, O-C e O-C=O. Para o S2p observa-se a presença de CS₂, ZnS, -SO₃ e -SO₄.

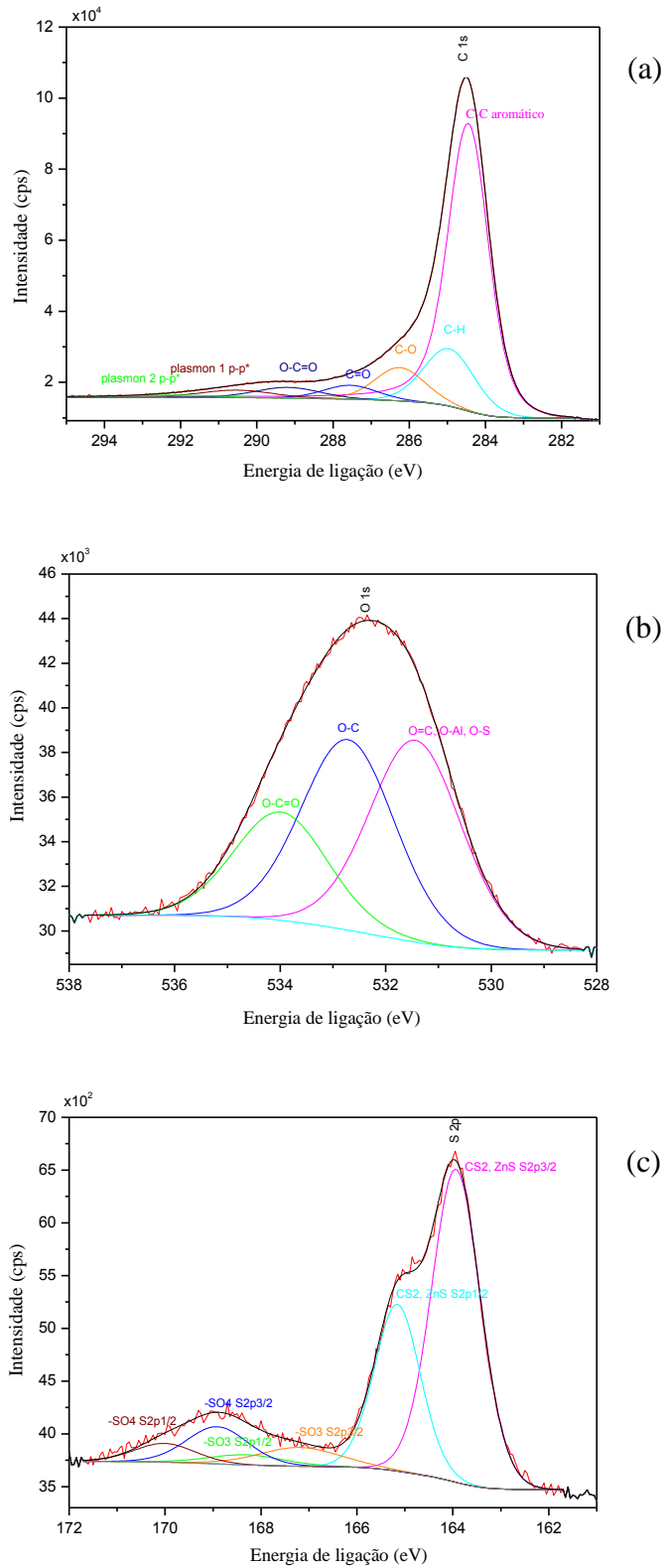


Figura 23. Espectro XPS para (a) carbono (C1s), (b) oxigênio (O1s) e (c) enxofre (S2p) da RC-HDL.

Tabela 6. Porcentagens atômicas de carbono (C1s), oxigênio (O1s) e enxofre (S2p) por XPS da RC-HDL

	Atribuição do sinal E(eV)	Área (%)
C1s	C-C (284,45)	65,89
	C-H (285,95)	14,83
	C-O (286,24)	8,44
	C=O (287,55)	3,77
	O-C=O (289,19)	3,53
O1s	O=C, O-Al e O-S (531,44)	39,86
	O-C (532,71)	38,35
	O-C=O (533,99)	21,79
S2p	CS ₂ , ZnS S2p3/2 (163,96)	53,37
	CS ₂ , ZnS S2p1/2 (165,16)	26,69
	-SO ₃ S2p3/2 (167,20)	5,29
	-SO ₃ S2p1/2 (168,30)	2,65
	-SO ₄ S2p3/2 (168,91)	8,00
	-SO ₄ S2p1/2 (170,01)	4,00

4.2.2. Experimentos de adsorção do dicamba na RC-HDL

4.2.2.1. Efeito do pH

Para valores de pH maiores que o pK_a do dicamba ($pK_a = 1,87$), a molécula do herbicida estará na forma aniônica. Com relação ao adsorvente (RC-HDL), em valores de pH menores que o pH onde a densidade de carga na superfície é zero (pH_{pzc}), a RC-HDL fica carregada positivamente e em valores de pH maiores que o pH_{pzc} a RC-HDL fica carregada negativamente. O pH_{pzc} encontrado para a RC-HDL foi de 6,1.

A Figura 24 apresenta o estudo da influência do pH do meio reacional no processo de adsorção do dicamba na RC-HDL. Em todos os valores de pH estudados, a molécula do herbicida está desprotonada, na forma aniônica ($pH > pK_a$).

Em relação à superfície da RC-HDL, nos valores de pH estudados de 2,0 e 4,0, esta se encontra carregada positivamente ($pH < pH_{pzc}$). Assim, as espécies

carregadas negativamente do dicamba são atraídas pela superfície positiva da RC-HDL por meio de interações eletrostáticas. Para o valor de $\text{pH} = 2$, existe uma maior quantidade de espécies carregadas positivamente na superfície da RC-HDL o que explica a sua alta capacidade de adsorção de $211,18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Para o $\text{pH} = 4$, onde a superfície da RC-HDL se encontra mais próximo do valor de pH_{pzc} , a capacidade de adsorção diminui pela metade com valor de $113,73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nos valores de pH próximos de 6,0; 8,0 e 11,5, a superfície do RC-HDL está próxima da neutralidade ($\text{pH} \cong \text{pH}_{\text{pzc}}$) ou carregada negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), o que explica a baixa capacidade de adsorção do herbicida pelo RC-HDL. Além disso, em valores de pH acima de 7 pode ocorrer uma competição pela superfície do RC-HDL entre o herbicida carregado negativamente e grupos OH^- do meio.

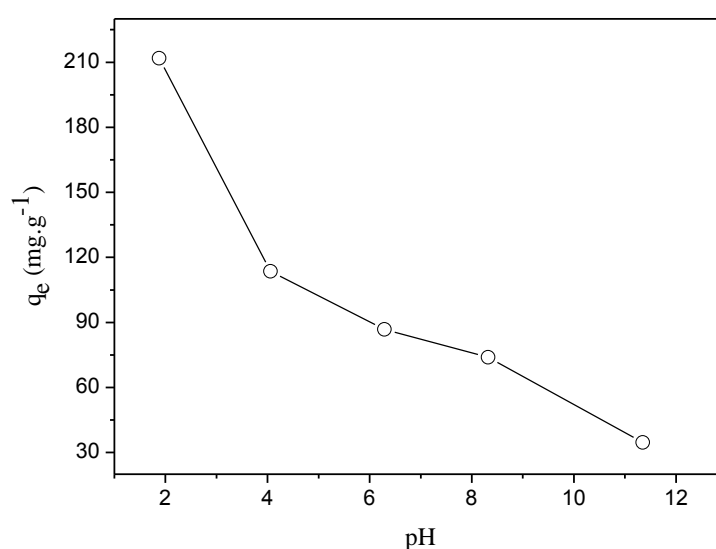


Figura 24. Efeito do pH na adsorção do pesticida dicamba em RC-HDL.

4.2.2.2. Efeito da temperatura

O estudo da influência da temperatura na adsorção do dicamba na RC-HDL revelou que a quantidade do herbicida adsorvida diminui com o aumento da temperatura. Para obter os parâmetros termodinâmicos da adsorção, ΔH (variação da entalpia), ΔS (variação da entropia) e ΔG (variação da energia livre de Gibbs), foram utilizadas as equações 2 e 3.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção do dicamba na RC-HDL

ΔG° (J·mol ⁻¹)				ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
303 K	313 K	323 K	333 K		
-891	-590	-290	9	-9,985	-30,02

Os valores negativos de ΔG obtidos nos experimentos para as temperaturas de 303, 313 e 323 K e que se tornam menos negativos com o aumento da temperatura (Tabela 7) indicam que as formas adsorvidas são mais estáveis que aquelas em solução e que uma adsorção menos favorável é obtida a maiores temperaturas. Para o experimento de adsorção em temperatura de 333 K o ΔG foi positivo indicando que a adsorção não é favorável nesta temperatura. O pequeno valor negativo do ΔH (-9,985 kJ·mol⁻¹), indica que o processo de adsorção foi de natureza exotérmica, envolvendo fracas forças de atração. Isso explica a diminuição da capacidade de adsorção do RC-HDL com o aumento da temperatura, o equilíbrio de adsorção se desloca no sentido endotérmico, ou seja, no sentido de adsorver menos quantidade de dicamba.

O $\Delta S < 0$ (-30,02 J·K⁻¹·mol⁻¹) para a adsorção do dicamba na RC-HDL, sugere uma diminuição da desordem na interface sólido-solução após a adsorção, possivelmente devido à ligação das moléculas do dicamba com a superfície do adsorvente.

4.2.2.3. Cinética de adsorção

4.2.2.3.1. Efeito do tempo de contato na adsorção de dicamba na RC-HDL

O efeito do tempo de contato na adsorção do herbicida dicamba pela RC-HDL é apresentado na Figura 25.

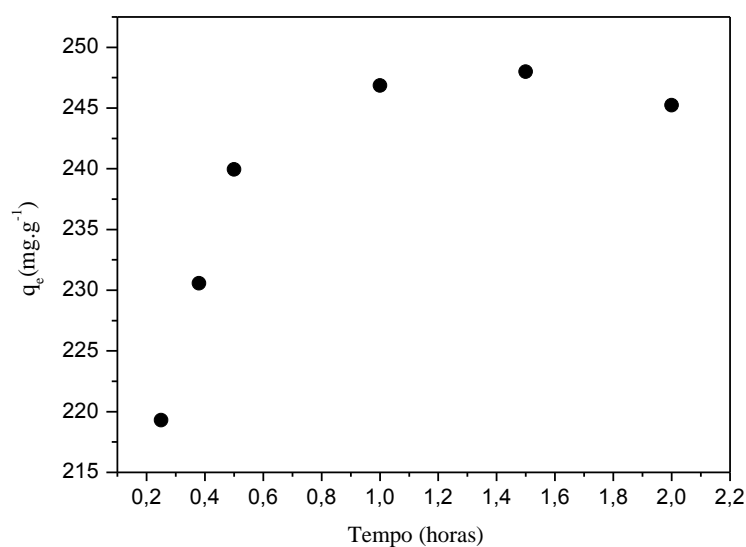


Figura 25. Efeito do tempo na adsorção do pesticida dicamba pela RC-HDL.

Os experimentos de cinética mostraram que o equilíbrio de adsorção foi alcançado a partir de aproximadamente 1 h.

4.2.2.3.2. Modelo cinético

A cinética de adsorção do dicamba na RC-HDL também foi investigada por três modelos: o modelo de pseudo primeira-ordem, o modelo de pseudo segunda-ordem e o modelo de difusão intrapartícula. A descrição destes modelos foram apresentadas pelas equações 4 a 9.

Os estudos cinéticos revelaram que para as três equações cinéticas testadas, o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que melhor descreveu os dados cinéticos para a adsorção do dicamba na RC-HDL. Isso confirma que o controle do mecanismo de velocidade da adsorção é a adsorção química. Os parâmetros cinéticos calculados para o dicamba adsorvido na RC-HDL, seguindo o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Cálculo de parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem

k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_e (mg·g ⁻¹)	R_2^2
0,0026	250,0	0,999

Na Figura 26 são apresentados os resultados obtidos para os dados cinéticos segundo o modelo de difusão intra-partícula.

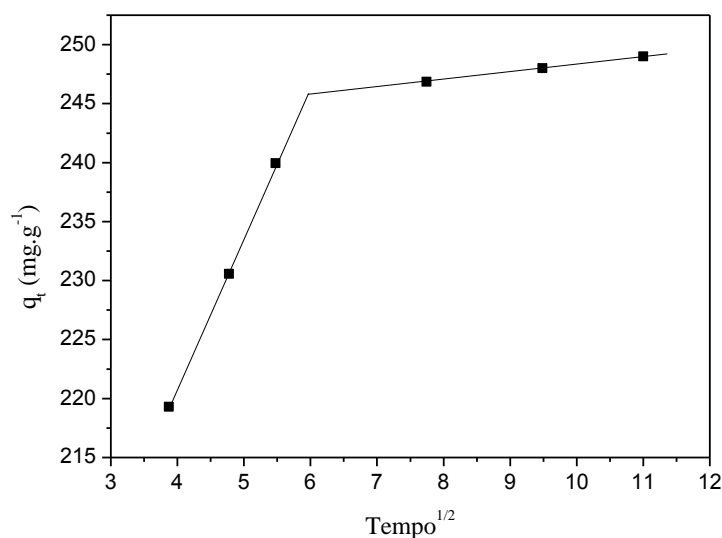


Figura 26. Modelo de difusão intrapartícula para os estudos cinéticos de adsorção de dicamba em RC-HDL.

O modelo de difusão intrapartícula é utilizado como ferramenta de identificação do mecanismo de adsorção. Dessa forma são observadas duas fases do processo de adsorção, uma relativa à adsorção na superfície e outra relativa à difusão intrapartícula.

4.2.2.4. Isoterma de adsorção

Como dito anteriormente, experimentos em batelada foram usados para interpretar o equilíbrio de adsorção. Na presente investigação, os dados experimentais, assim como descrito para as isotermas de adsorção de dicamba utilizando RC-LAP, foram analisados segundo o modelo da Isoterma de Langmuir e Freundlich (FREUNDLICH 1906; LANGMUIR 1918) .

A Figura 27 mostra a isoterma de adsorção para o dicamba na RC-HDL.

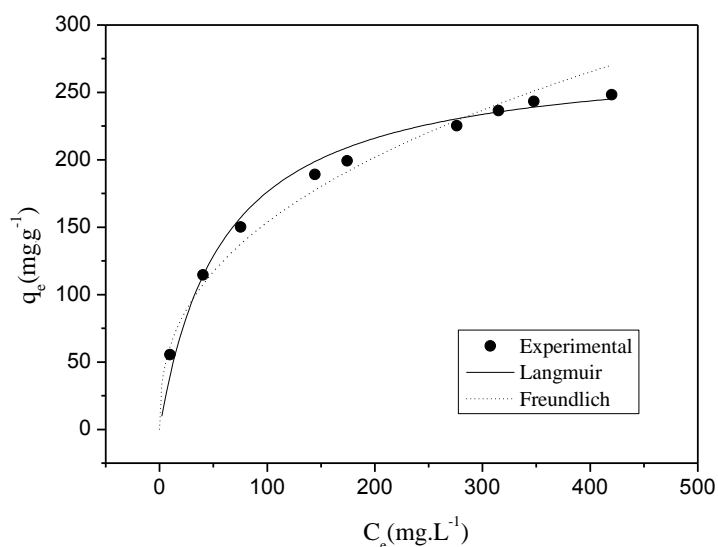


Figura 27. Isotherma de adsorção do dicamba na RC-HDL.

A Tabela 9 mostra as constantes de Langmuir e Freundlich obtidas após a linearização da isoterma para a adsorção do dicamba na RC-HDL. A equação de reta obtida para o modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de correlação (R_L^2) maior do que para o modelo de Freundlich (R_F^2). Além do R^2 , outros parâmetros calculados de Langmuir e Freundlich são reportados na Tabela 9.

Tabela 9. Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção do dicamba no RC-HDL

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
Q_{max} (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	R_L^2 *	k_F	N	R_F^2 *
279,33	0,01707	0,995	25,07	2,54	0,978

* R_L^2 e R_F^2 : coeficientes de correlação de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção da RC-HDL (Q_{max}), segundo o modelo de isoterma de Langmuir, revelou que 1,00 g de RC-HDL adsorveu 279,33 mg (1,26 mmol) de dicamba.

5. CONCLUSÕES

As RC derivadas de hectorita sódica/amido de mandioca e de hidróxido duplo lamelar/VBS foram sintetizadas e devidamente caracterizadas por diferentes técnicas de análises. Devido principalmente, à elevada área superficial apresentada ($1642 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para RC-LAP e $2345 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para RC-HDL), estes materiais se mostram como uma alternativa interessante para a adsorção do dicamba.

Nos estudos de adsorção do herbicida a adsorção segue o comportamento típico do modelo de isoterma de Langmuir para ambas as RC. Pela comparação dos modelos cinéticos para a adsorção, os sistemas são mais bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda-ordem, o que indica que a adsorção do dicamba na RC-LAP e na RC-HDL é química, ou seja, através de interação eletrostática. A capacidade máxima de adsorção de dicamba na RC-LAP é de $251,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e na RC-HDL é de $279,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Comparando os resultados obtidos para os dois materiais de carbono, observou-se que a RC-LAP apresenta menor área superficial e menor capacidade de adsorção do pesticida dicamba em relação à RC-HDL. Entretanto, este material possui algumas características que tornam sua utilização mais atrativa, se comparado a RC-HDL, como uma rota sintética mais simples, utilizando reagentes de custo mais baixo e de maior disponibilidade.

6. PERSPECTIVAS

Diversos trabalhos futuros ainda poderão ser desenvolvidos utilizando-se estas réplicas de carbono como adsorventes. Como exemplos, para a adsorção de pesticidas neutros e catiônicos, além de outros contaminantes ambientais, como metais pesados.

Outra possibilidade de aplicação futura destas RC seria em estudos de reciclagem, onde após a adsorção de determinada molécula, a mesma poderá ser dessorvida em outro local de interesse, como exemplo no reaproveitamento de um pesticida previamente sorvido ou até mesmo na liberação de nutrientes para o solo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. **J. Therm. Anal.** v.50, n.1-2, p.7-17, 1997.

ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J. C.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment.** v.123, n.4, p.247-260, 2008.

BARBOSA, L.C.A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente.** Viçosa: UFV, 2004. 215p.

BARIZON, R.R.M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Sorção e desorção do imazaquin em solos com diferentes características granulométricas, químicas e mineralógicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** v.29, n., p.695-703, 2005.

BATES, F.L.; FRENCH, D.; RUNDLE, R.E. Amylose and Amylopectin Content of Starches Determined by their Iodine Complex Formation. **Journal of the American Society.** v.65, n.2, p.142-148, 1943.

BERENZEN, N.; LENTZEN-GODDING, A.; PROBST, M.; SCHULZ, H.; SCHULZ, R.; LIESS, M. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. **Chemosphere.** v.58, n.5, p.683-691, 2005.

BOCQUENÉ, G.; FRANCO, A. Pesticide contamination of the coastline of Martinique. **Marine Pollution Bulletin.** v.51, n.5-7, p.612-619, 2005.

^aBOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere.** v.61, n.5, p.668-676, 2005.

^bBOIVIN, A.; AMELLAL, S.; SCHIAVON, M.; GENUCHTEN, M.T.V. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. **Environmental Pollution.** v.138, n.1, p.92-99, 2005.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. In: **Handbook of Clay Science.** BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). Elsevier: Oxford, UK, 2006, ch. 2.

BURGENTZLÉ, D., DUCHET, J., GÉRARD, J. F., JUPIN, A., FILLON, B. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.278, n.1, p.26-39, 2004.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**. v.11, n.2, p.173-301, 1991.

CHARLES, A.L.; CHANG, Y.H.; KO, W.C.; SRIROTH, K.; HUANG, T.C. Influence of Amylopectin Structure and Amylose Content on the Gelling Properties of Five Cultivars of Cassava Starches. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.53, n.7, p.2717-2725, 2005.

CHOY, J.H.; KWAK, S.Y.; JEONG, Y.J.; PARK, J.S. Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. **Angewandte Chemie International Edition**. v.39, n.22, p.4041-4045, 2000.

COOKE, C.M.; SHAW, G.; COLLINS, C.D. Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. **Environmental Pollution**. v.132, n.3, p.541-552, 2004.

CREEGAN, K.M.; ROBBINS, J.L.; ROBBINS, W.K.; MILLAR, J.M.; SHERWOOD, R.D.; TINDALL, P.J.; COX, D.M.; SMITH, A.B.; MCCAULEY, J.P.; JONES, D.R.; GALLAGHER, R.T. Synthesis and characterization of C60O, the first fullerene epoxide. **J. Am. Chem. Soc.** v.114, n.3, p.1103-1105, 1992.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications. **Química Nova**. v.21, n.3, p.300-311, 1998.

CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, A.M.D.; CONSTANTINO, V.R.L.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Layered double hydroxides: inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. **Química Nova**. v.33, n.1, p.159-171, 2010.

EL-SHARKAWAY, M.A. Cassava biology and physiology. **Plant Molecular Biology**. v.56, n.4, p.481-501, 2004.

ENTERRÍA, M.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D. Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. **Microporous Mesoporous Mater**. v.151, p.380-389, 2012.

FERNANDES NETO, M.L.; SARCINELLI, P.N. Pesticides in drinking water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. **Eng Sanit Ambient.** v.14, n.1, p.69-78, 2009.

FREUNDLICH, H.M.F. Uber die adsorption in losungen. **Z. Phys. Chem.** v.57, p.385-470, 1906.

GADIOU, R.; TEXIER-MANDOKI, N.; PIQUERO, T.; SAADALLAH, S.E.; PARMENTIER, J.; PATARIN, J.; DAVID, P.; VIX- GUTERL, C. The Influence of Microporosity on the Hydrogen Storage Capacity of Ordered Mesoporous Carbons. **Adsorption.** v.11, n.1, p.823-827, 2005.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydr. Polym.** v.32, n., p.177-191, 1997.

GALL, R.D.; HILL, C.L.; WALKER J.E. Carbon Powder and Fiber-Supported Polyoxometalate Catalytic Materials. Preparation, Characterization, and Catalytic Oxidation of Dialkyl Sulfides as Mustard (HD) Analogues. **Chem. Mater.** v.8, n.10, p.2523-2527, 1996.

GRÜTZMACHER, D.D.; GRÜTZMACHER, A.D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A.E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S.C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v.12, n.6, p.632-737, 2008.

GUZZELLA, L.; POZZONI, F.; GIULIANO, G. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. **Environmental Pollution.** v.142, n.2, p.344-353, 2006.

HE, C.; HU, X.J. Functionalized ordered mesoporous carbon for the adsorption of reactive dyes. **Adsorption.** v.18, n.5-6, p.337-348, 2012.

HENSEN, E.J.M., SMIT, B. Why Clays Swell. **Journal of Physical Chemistry B.** v.106, v.49, p.12664-12667, 2002.

HO, R.M.; WANG, T.C.; LIN, C.C.; YU, T.L. Mesoporous Carbons from Poly(acrylonitrile)-b-poly(ϵ -caprolactone) Block Copolymers. **Macromolecules.** v.40, n.8, p.2814-2821, 2007.

HONG, J.Y.; OH, W.K.; SHIN, K.Y.; KWON, O.S.; SON, S.; JANG, J. Spatially controlled carbon sponge for targeting internalized radioactive materials in human body. **Biomaterials.** v.33, n.20, p.5056-5066, 2012.

INAGAKI, M.; PARK, C.R.; SKOWRONSKI, J.M.; MORAWSKI, A.W. Glass-like Carbon Spheres — Activation, Porosity and Application Possibilities. **Adsorpt. Sci. Technol.** v.26, n.10, p.735-787, 2008.

IUPAC Recommendations. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.** v.57, n.4, p.603-619, 1985.

JIANG, Q.; QU, M.Z.; ZHOU, G.M.; ZHANG, B.L.; YU, Z.L. A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials. **Mater. Lett.** v.57, n.4, p.988-991, 2002.

KAH, M.; BEULKE, S.; BROWN, C.D. Factors influencing degradation of pesticides in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v.55, n.11, p.4487-4492, 2007.

KAWASHIMA, D.; AIHARA, T.; KOBAYASHI, Y.; KYOTANI, T.; TOMITA, A. Preparation of Mesoporous Carbon from Organic Polymer/Silica Nanocomposite. **Chem. Mater.** v.12, n.11, p.3397-3401, 2000.

KOMÁREK, M.; ČADKOVÁ, E.; CHRASTNÝ, V.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. **Environment International.** v.36, n.1, p.138-151, 2010.

KRUAWAL, K.; SACHER, F.; WERNER, A.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T.P. Chemical water quality in Thailand and its impacts on the drinking water production in Thailand. **Science of the Total Environment.** v.340, n.1-3, p.57-70, 2005.

KUMAR, M.; PHILIP, L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. **Chemosphere.** v.62, n.7, p.1064-1077, 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.** v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.

LEBOT, V. **Tropical Roots and Tuber Crops: Cassava, Sweet Potato, Yams and Aroids.** (1ed.) Reading, Reino Unido: CABI. Capítulo 1 (2009).

LEONG, K.H.; TAN, L.L.B.; MUSTAFA, A.M. Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003. **Chemosphere.** v.66, n.6, p.1153-1159, 2007.

LEROUX, F.; BESSE, J.P. **Clay surfaces: Fundamentals and applications.** Wypych, F.; Satyanarayana, KG. Eds.; London, 2004; Cap.16.

LEROUX, F.; BESSE, J.P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**. v.13, n.10, p.3507-3515, 2001.

LEROUX, F.; DUBOIS, M. Origin of the highly enhanced porosity of styryl LDH hybrid-type carbon replicas and study of a subsequent fluorination at low-temperature. **Journal of Materials Chemistry**. v.16, p. 4510-4520, 2006.

LEROUX, F.; RAYMUNDO-PINERO, E.; NEDELEC, J.M.; BEGUIN, F. Textural and electrochemical properties of carbon replica obtained from styryl organo-modified layered double hydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, p.2074-2081, 2006.

LEROUX, F.; TAVIOT-GUE'HO, C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. **J. Mater. Chem.** v.15, p.3628-3642, 2005.

LEWAN, E.; KREUGER, J.; JARVIS, N. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. **Agricultural Water Management**. v.96, n.11, p.1633-1640, 2009.

LI, X.R.; KONG, F.Y.; LIU, J.; LIANG, T.M.; XU, J.J., CHEN, H.Y. Synthesis of Potassium-Modified Graphene and Its Application in Nitrite-Selective Sensing. **Adv. Funct. Mater.** v.22, n.9, p.1981-1988, 2012.

MEMON, G.Z.; BHANGER, M.I.; AKHTAR, M.; Talpur, F.N.; MEMON, J.R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**. v.138, n.3, p.616-621, 2008.

MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M.A.; JOLY, J.P.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. **Langmuir**. v.11, n.11, p.4386-4392, 1995.

OTERO, R.R.; GRANDE, B.C.; ESTÉVEZ, M.A.; PERIAGO, E.L.; GÁNDARA, J.S. Procedure for the measurement of soil inputs of plant-protection agents washed off through vineyard canopy by rainfall. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.51, n.17, p.5041-5046, 2003.

OLIVEIRA JR, R.O.; REGITANO, J.B. Dinâmica de Pesticidas no Solo. In: LUÍS REYNALDO F. ALLEONI; VANDER DE FREITAS MELO (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, p. 187-248.

PANDEY, J. K., KUMAR, A. P., MISRA, M., MOHANTY, A. K., DRZAL, L. T., SINGH, R. P. Recent Advances in Biodegradable Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v.5, n.4, p.497-525, 2005.

PANG, L.S.K.; SAXBY, J.D.; CHATFIELD, S.P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. **J. Phys. Chem.** v.97, n.27, p.6941-6942, 1993.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSI'N, M.C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**. v.30, p.125-133, 2005.

PEROTTI, G.F.; BARUD, H.S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO S.J.L.; CONSTANTINO, V.R.L. Bacterial cellulose-laponite clay nanocomposites. **Polymer**. v.52, n.1, p.157-163, 2011.

RATHORE, H. S.; NOLLET, L. M. L. **Pesticides evaluation of environmental pollution**. Boca Raton: CRC Press, 2012. 643p.

RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**. v.181, n.1, p.61-120, 1999.

SCHNEPP, Z. Biopolymers as a Flexible Resource for Nanochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**. v.52, n.4, p.1096-1108, 2013.

^aSILVA, A.A.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.N. Herbicidas: classificação e mecanismos de ação. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. 1. ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007. p.83-148.

^bSILVA, A.A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. 1. ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007. p.189-248.

SILVA, C.R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E.A. Mesoporous Carbons Prepared by Nano-Casting with Meso- or Non-Porous Silica Nanoparticles. **J. Braz. Chem. Soc.** v.17, n.6, p.1170-1180, 2006.

SILVA, M.S.; COCENZA, D.S.; ROSA, A.H.; FRACETO, L.F. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. **Química Nova**. v.35, n.1, p.102-107, 2012.

STAR, A.; STEUERMAN, D.W.; HEATH, J.R.; STODDART J.F. Starched Carbon Nanotubes. **Angew. Chem. Int. Ed.** v.41, n.14, p.2508-2512, 2002.

STIMPFLING, T.; LEROUX, F. Carbon composites and replicas from intercalated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**. v.50, n.3, p.367-375, 2010.

TAMON, H.; ISHIZAKA, H.; MIKAMI, M.; OKAZAKI, M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Carbon**. v.35, n.6, p.791-796, 1997.

TAMON, H.; ISHIZAKA, H.; YAMAMOTO, T.; SUZUKI, T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. **Carbon**. v.37, n.12, p.2049-2055, 1999.

TERZYK, A.P., FURMANIAK, S., GAUDEN, P.A. AND KOWALCZYK, P. Fullerene-intercalated Graphene Nano-containers — Mechanism of Argon Adsorption and High-pressure CH₄ and CO₂ Storage Capacities. **Adsorpt. Sci. Technol.** v.27, n.3, p.281-296, 2009.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 2006. 241 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**. v.41, n. 1-3, p.53-71, 1998.

VELOSO, C.M; RANGEL, M.C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**. v.32, n.8, p.2133-2141, 2009.

VIDAL, J. L. M.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; FRENICH, A. G. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods. **Journal of Chromatography A**. v.1216, n.40, p.6767-6788, 2009.

VIX-GUTERL, C.; SAADALLAH, S.; JUREWICZ, K.; FRACKOWIAK, E.; REDA, M.; PARMENTIER, J.; PATARIN, J.; BEGUIN, F. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure. **Mater. Sci. Eng. B Solid**. v.108, n.1-2, p.148-155, 2004.

VRYZAS, Z.; VASSILIOU, G.; ALEXOUDIS, C.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. **Water Research**. v.43, n.1, p.1-10, 2009.

XIE, Y.; SHERWOOD, P.M.A. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 11. Differences in the Surface Chemistry and Bulk Structure of Different Carbon Fibers Based on Poly(acrylonitrile) and Pitch and Comparison with Various Graphite Samples. **Chem. Mater**. v.2, n.3, p.293-299, 1990.

XUEYAN, W.; KAIXUE, W.; JIESHENG, C. Preparation of Porous Carbon Materials. **Prog. Chem.** v.24, n.0203, p.262-274, 2012.

YAVUZ, O.; ALTUNKAYNAK, Y.; GÜZEL, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. **Water Res.** v.37, n.4, p.948-952, 2003.

YU, R.Q.; CHEN, L.W.; LIU, Q.P.; LIN, J.Y.; TAN, K.L.; NG, S.C.; CHAN, H.S.O.; XU, G.Q.; HOR, T.S.A. Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification. **Chem. Mater.** v.10, n.3, p.718-722, 1998.

ZHAO, M.Q.; ZHANG, Q.; HUANG, J.Q.; WEI, F. Hierarchical Nanocomposites Derived from Nanocarbons and Layered Double Hydroxides - Properties, Synthesis, and Applications. **Adv. Funct. Mater.** v.22, n.4, p.675-694, 2012.

ZHOU, R.; ZHU, L.; YANG, K.; CHEN, Y. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. **Journal of Hazardous Materials.** v.137, n.1, p.68-75, 2006.