

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

REGIANE CRISTINA SALATA

FUNCIONALIZAÇÃO DA MONTMORILONITA E ADSORÇÃO DE ATRAZINA

CURITIBA

2019

REGIANE CRISTINA SALATA

FUNCIONALIZAÇÃO DA MONTMORILONITA E ADSORÇÃO DE ATRAZINA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

CURITIBA

2019

S161f

Salata, Regiane Cristina

Funcionalização da montmorilonita e adsorção de atrazina /  
Regiane Cristina Salata. - Curitiba, 2019.

92 p.: il.,

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor  
de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências  
do Solo.

Orientador: Vander De Freitas Melo

Coorientador: Gilberto Abate

1. Mineralogia do solo. 2. Solos - teor de alumínio. 3. Ciências  
do solo. I. Melo, Vander De Freitas (Orientador). II. Abate, Gilberto  
(Coorientador). III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDU 631.41

Sistema de Bibliotecas/UFPR, Biblioteca de Ciências Agrárias  
Paula Garina de Araújo - CRB9/1562



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIAS DO SOLO -  
40001016014P4

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de REGIANE CRISTINA SALATA intitulada: **FUNCIONALIZAÇÃO DA MONTMORILONITA E ADSORÇÃO DE ATRAZINA**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVADA no rito de defesa.  
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Maio de 2019.

VANDER DE FREITAS MELO  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

GILBERTO ABATE

Avaliador Externo (DPTO QUIM)

ANTÔNIO CARLOS AZEVEDO  
Avaliador Externo (ESALQ)

JAIRO CALDERARI DE OLIVEIRA JUNIOR  
Avaliador Interno (UFPR)

Dedico este trabalho ao meu amor, meu  
melhor amigo e meu maior incentivador, André A.  
Mariano.

Sem você, nada disso seria possível.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças para continuar nos momentos mais difíceis.

Ao meu porto seguro, meu exemplo de pessoa e profissional, André Augusto Mariano, pelo amor incondicional, pelo apoio, carinho, dedicação em todos os momentos da nossa vida. Meu muito obrigada por toda a ajuda, paciência e compreensão ao longo deste percurso. *Je t'aime pour toujours!*

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, por toda a atenção, dedicação e paciência ao longo deste período de mestrado. Meus mais sinceros agradecimentos ao exemplo de professor e orientador. Por estar sempre disponível para conversar, orientar, aconselhar e resolver os imprevistos do projeto. Por ter contribuído tanto com meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Gilberto Abate, por me receber em sua equipe e em seu laboratório, por toda ajuda, sugestões, orientações e incentivos, bem como discussões e auxílios para o melhor andamento dos experimentos na Química.

Às minhas companheiras, amigas desta caminhada, Dione, Luciane, Samara e Lauriane pela ajuda, pelas risadas, cafés, conversas, por dividir momentos de alegrias e de tristeza. Com vocês este percurso foi mais leve, alegre e divertido.

Às amigas e técnicas dos laboratórios, Fabiana Gavelaki, Carla Gomes de Albuquerque por toda ajuda, incentivo, disponibilidade.

À técnica Maria Aparecida Carvalho dos Santos, minha enorme gratidão, por ser nossa mãezona no laboratório de mineralogia, por todo conhecimento transmitido, pelas orientações, paciência e carinho.

Ao Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) e toda a equipe por oferecer toda a estrutura e pela preciosa ajuda no desenvolvimento dos experimentos realizados, em especial ao Luís Fernando Amorim Batista pela ajuda nos experimentos.

À minha mãe Rozangeli, minha irmã Isabela e aos familiares pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Às minhas grandes amigas, Nicole, Giuliana, Cristiane, Paula, Bianca, Larissa e Karina pela amizade, companheirismo e apoio para realização deste trabalho.

Aos amigos mais que especiais, Jiana, Marcelo, Graciela e Emerson pela torcida, incentivo, momentos de descontração e amizade sincera.

Aos compadres (Emerson, Hércules, Fernando), comadres (Ronici, Cristine, Isabelle) e afilhados (Valentina, Eros, Gustavo) pela paciência e compreensão nos momentos que estive ausente.

Às amigas do Instituto LIFE, Cecília, Regiane, Cristine, Alice, Cristiane, Karen, Silvana, Nara, Paula e Lindaura por todo apoio e incentivo nos últimos meses deste trabalho.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela companhia e pelo grande apoio durante todos os anos do curso, em especial, Jéssica Cavalcanti, Alecssandra Santos, Aline Aparecida dos Santos, Nádia Mucha e Bruna Ramalho.

Ao Laboratório LAMMI, do Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR, em especial ao Prof. Dr. Marlio José do Couto Bonfim e ao técnico Lécio Montanheiro pela preciosa ajuda no desenvolvimento e construção do suporte impresso em 3D para aquecimento das amostras.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste estudo.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

***« Pour chaque fin il y a toujours un nouveau départ.***

***Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité ».***

(Antoine de Saint-Exupéry, 1943)



## RESUMO

Amostras do argilomineral montmorilonita (MMT) foram modificadas através de três metodologias de pilarização com alumínio. A construção das ilhas de Al-hidróxi, com a utilização de diferentes concentrações de Al e presença do polietileno glicol (PEG), foi estudada com diferentes análises de caracterização. Após a pilarização, parte de cada amostra foi saturada com lítio (Li) com objetivo de neutralizar as cargas permanentes do mineral. Foram obtidas 7 amostras modificadas, além da amostra natural (MMT Nat), sendo elas: MMT Nat Li, AIPEG, AIPEG Li, AI14h, AI 14 Li, AI0h, AI0h Li. As alterações na estrutura da MMT, quando submetidas aos tratamentos, foram avaliadas pela determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), área superficial específica (ASE), espaçamento basal (d(001)), análises térmicas (ATD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com os resultados destas análises foi possível concluir que a amostra comercial adquirida como montmorilonita padrão é na verdade montmorilonita interestratificada com camadas de clorita ou camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi. Além disso, a pilarização estabilizou o mineral e a saturação com lítio provocou queda da CTC e aumento da ASE. Estas amostras foram em seguida estudadas quanto a sua capacidade de adsorção do herbicida atrazina. O estudo de sorção e dessorção foi realizado através do método espectrofotométrico. Considerando os resultados obtidos, pôde-se concluir que as amostras AIPEG Li, AI14h Li e AI0h Li foram as amostras que apresentaram melhor desempenho na remoção e retenção da atrazina das soluções, seguidas pela amostra natural saturada com Li, amostras pilarizadas e, por fim, a amostra natural de MMT.

Palavras-chave: Montmorilonita. Pilarização. Atrazina. Adsorção. Al-hidróxi.

## ABSTRACT

Samples of montmorillonite (MMT) were modified through three aluminum pillarization methodologies. The construction of Al-hydroxy pillars, using different concentrations of Al and presence of polyethylene glycol (PEG), was studied with different characterization analyzes. After pillarization, part of each sample was saturated with lithium in order to neutralize the permanent charges of the mineral. In addition to the natural sample (MMT Nat), 7 modified samples were obtained: MMT Nat Li, AIPEG, AIPEG Li, AI14h, AI 14 Li, AI0h, AI0h Li. When submitted to treatments, changes in MMT structure were evaluated by the determination of CTC, ASE, basal spacing, DTA and electron microscopy. From obtained results, it was possible to conclude that the commercial sample purchased as standard montmorillonite is actually interstratified montmorillonite with layers of chlorite or layers with a high degree of filling with Al-hydroxy. In addition, the pillarization stabilized the mineral while the saturation with lithium caused CTC drop and ASE increase. These samples were then studied for their adsorption capacity of the herbicide atrazine. The sorption and desorption analysis were performed using the spectrophotometric method. Considering the obtained results, it was possible to conclude that the samples AIPEG Li, AI14h Li and AI0h Li presented better performance in the removal and retention of the atrazine, followed by the natural sample saturated with Li, pillar samples and finally the natural sample of MMT.

Keywords: Montmorillonite. Pillarization. Atrazine. Adsorption. Al-hydroxy.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ENTRADA DO $\text{Li}^+$ NO ESPAÇO VAZIO DA LÂMINA DIOCTAEDRAL NEUTRALIZANDO A CARGA DA SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE $\text{Al}^{3+}$ POR $\text{Mg}^{2+}$ .....	27
FIGURA 2 – MONTMORILONITA PADRÃO NATURAL.....	28
FIGURA 3 – PROCESSOS DE PILARIZAÇÃO UTILIZANDO DOIS DIFERENTES MÉTODOS, COM E SEM A UTILIZAÇÃO DE POLIETILENO GLICOL.....	32
FIGURA 4 – DIFRATOGRAMA DAS FRAÇÕES AREIA, SILTE E ARGILA DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA.....	37
FIGURA 5 – DIFRATOGRAMA DAS DIFERENTES SATURAÇÕES COM Mg, Mg + ETILENOGLICOL, K e K + AQUECIMENTO A 550 °C E EXTRAÇÃO COM NaOH.....	39
FIGURA 6 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO TESTE DE GREENE KELLY REALIZADO EM MONTMORILONITA NATURAL.....	40
FIGURA 7 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES AMOSTRAS ANALISADAS NAS TEMPERATURAS DE 60 °C, 350 °C E 500 °C..	41
FIGURA 8 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X COMPARATIVO ENTRE AMOSTRA NATURAL E AMOSTRAS PILARIZADAS E SATURADAS COM $\text{Li}^+$ .	44
FIGURA 9 – MICROGRAFIAS OBTIDAS COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DE AMOSTRA DE MMT NATURAL (A) E DE AMOSTRA DE $\text{Al}^0\text{h Li}$ (B).....	45
FIGURA 10 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE AMOSTRA DE MONTMORILONITA NATURAL, PILARIZADAS E SATURADAS COM LÍTIU.....	50
FIGURA 11 – PERDA DE MASSA MÉDIA DAS AMOSTRAS NATURAL, PILARIZADAS E SATURADAS ENTRE 150 °C E 950 °C.....	52
FIGURA 12 – RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC).....	53
FIGURA 13 – ESTRUTURA QUÍMICA DA ATRAZINA.....	61
FIGURA 14 – ETAPA DE AQUECIMENTO DOS EXTRATOS COM PIRIDINA E HCl.....	65

FIGURA 15 – DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE EQUILÍBRIO APARENTE ENTRE AMOSTRAS E SOLUÇÃO INICIAL DE ATRAZINA 2,0 mg L <sup>-1</sup> EM CONTATO COM ± 25 mg DOS SORVENTES. ....	70
FIGURA 16 – CONCENTRAÇÃO DE ATRAZINA SORVIDA NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS (1,0 A 30,0 mg L <sup>-1</sup> ) COM TEMPO DE CONTATO DE 2 HORAS. ....	71
FIGURA 17 – CURVAS DE SORÇÃO DA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL E PILARIZADAS COM ALUMÍNIO AJUSTADAS AO MODELO SIPS. ....	76
FIGURA 18 – DESSORÇÃO DA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL, PILARIZADAS COM ALUMÍNIO E SATURADAS COM LÍTIO. ....	78

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RESULTADOS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS. .....	46
TABELA 2 – DADOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ATRAZINA (AT) DE AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL, PILARIZADAS E SATURADAS COM LÍTIUO.....	72
TABELA 3 – CORRELAÇÕES ENTRE MASSA DE ATRAZINA SORVIDA E CTC DOS SORVENTES .....	74
TABELA 4 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A SORÇÃO DE ATRAZINA NAS AMOSTRAS PILARIZADAS AIPEG e AI14h. ....	75
TABELA 5 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A DESSORÇÃO DE ATRAZINA NAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL E PILARIZADAS AIPEG, AI14h e AI0h.....	77

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>16</b>
1.1 HIPÓTESE GERAL .....	20
1.2 HIPÓTESES ESPECÍFICAS .....	20
1.3 OBJETIVO GERAL.....	20
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
1.5 REFERÊNCIAS .....	21
<b>2 IDENTIFICAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE MONTMORILONITA: PILARIZAÇÃO COM AL-HIDRÓXI E NEUTRALIZAÇÃO DE CARGAS COM LÍTIO</b> .....	<b>24</b>
2.1 RESUMO .....	24
2.2 ABSTRACT.....	25
2.3 INTRODUÇÃO.....	26
2.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
2.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE MONTMORILONITA PADRÃO.....	28
2.4.1.1 Saturação com Mg <sup>2+</sup> .....	29
2.4.1.2 Saturação com K <sup>+</sup> .....	29
2.4.1.3 Saturação com LiCl – Teste de Greene-Kelly.....	30
2.4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	30
2.4.3 MODIFICAÇÕES DAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA .....	31
2.4.3.1 Pilarização com Al-hidróxi entrecamadas.....	31
2.4.3.2 Saturação das amostras com LiCl .....	34
2.4.3.3 Lavagem das amostras em membrana de diálise .....	34
2.4.3.4 Ajuste de pH das amostras.....	34
2.4.4 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC).....	35
2.4.5 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) PELO MÉTODO BET (BRUNAUER – EMMETT – TELLER) – N <sub>2</sub> .....	35
2.4.6 ANÁLISES TÉRMICAS.....	36
2.4.7 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS) .....	36
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
2.5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA MONTMORILONITA PADRÃO .....	37
2.5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MONTMORILONITA PADRÃO NATURAL.....	38

2.5.3 ESTABILIDADE DOS POLÍMEROS DE AL-HIDRÓXI NAS AMOSTRAS PILARIZADAS .....	40
2.5.3.1 Amostras pilarizadas e saturadas com Li .....	43
2.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	44
2.5.5 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIO-X (EDS) ....	45
2.5.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) .....	49
2.5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	51
2.5.8 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC) .....	52
2.6 CONCLUSÕES.....	54
2.7 REFERÊNCIAS .....	54
<b>3 SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ATRAZINA EM AMOSTRAS DE MONTMORILONITA PILARIZADAS COM ALUMÍNIO E SATURADAS COM LÍTIO.....</b>	<b>58</b>
3.1 RESUMO .....	58
3.2 ABSTRACT.....	59
3.3 INTRODUÇÃO.....	60
3.4 MATERIAL E MÉTODOS .....	63
3.4.1 AMOSTRAS DE MONTMORILONITA INTERESTRATIFICADAS COM CAMADAS DE CLORITA OU CAMADAS COM ALTO GRAU DE PREENCHIMENTO COM AL-HIDRÓXI.....	63
3.4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	63
3.4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO APARENTE ENTRE MONTMORILONITA E ATRAZINA.....	64
3.4.3.1 Obtenção dos extratos .....	64
3.4.3.2 Determinação da atrazina nos extratos .....	64
3.4.4 ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO.....	65
3.4.4.1 Sorção.....	66
3.4.4.2 Dessorção.....	67
3.4.4.3 Avaliação dos resultados dos estudos de sorção e dessorção .....	68
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
3.5.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO .....	69
3.5.2 INTERAÇÃO DE ATRAZINA COM MONTMORILONITA.....	70
3.5.2.1 Sorção.....	70
3.5.2.2 Dessorção.....	77

3.6 CONCLUSÕES.....	79
3.7 REFERÊNCIAS .....	80
<b>4 CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>84</b>
<b>5 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>



## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O uso de agrotóxicos aumentou substancialmente desde a introdução de produtos químicos na agricultura na década de 1940, com o aumento da produtividade agrícola e qualidade de alimentos. Os pesticidas, substâncias orgânicas capazes de reduzir as pragas e doenças das plantações, abrangem uma grande variedade de compostos, tais como, herbicidas, inseticidas, moluscidas e fungicidas (GEVAO; JONES, 2002).

A compreensão das interações e ligações entre pesticidas e as partículas do solo é de grande importância devido aos eventuais efeitos negativos que sua presença pode causar no ambiente (ABATE; MASINI, 2005a). A lixiviação e contaminação do nível freático são intensas caso o herbicida permaneça em grande quantidade na solução do solo (MOORMAN; JAYACKANDRAN; REUNGSANG, 2001). Muitas vezes, mesmo quando a quantidade total transportada é pequena, o somatório de diferentes pesticidas carregados simultaneamente para uma mesma bacia hidrográfica pode comprometer a qualidade da água (CAMERON; DI; CONDRON, 2002). Desta forma, os processos de retenção, transformação e transporte de pesticidas no solo têm sido cada vez mais estudados. O processo de retenção influencia também na eficácia de herbicidas aplicados ao solo (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Este processo é comumente denominado de sorção e envolve todos os processos de retenção: adsorção, absorção, partição e precipitação (MOORMAN; JAYACKANDRAN; REUNGSANG, 2001).

Dentre os vários pesticidas que são aplicados diretamente no solo, a atrazina (6-cloro-N-etil-N-isopropil-[1,3,5] triazina-2,4-diamina) – AT tem sido utilizada como herbicida para controle de ervas daninhas em culturas de milho, sorgo, cana de açúcar, trigo e arroz (ÁVILA et al., 2009; HUANG et al., 2013). A atrazina é uma base fraca e para valores de pH inferiores a 1,7 predomina a forma protonada (molécula com carga positiva) (ABATE; MASINI, 2005a). Como o pH dos solos é superior a esse limite, a atrazina encontra-se na natureza não dissociada, o que impede a sua sorção em decorrência dos valores de capacidade de troca catiônica (CTC) ou capacidade de troca aniônica (CTA) dos coloides do solo (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Com isso, predomina as interações hidrofóbicas, ligações de *Van der Waals* e ligações de H entre a atrazina e os coloides do solo (OLIVEIRA JR; REGITANO, 2009). Com a matéria orgânica predomina a participação hidrofóbica entre o herbicida

e núcleos internos da fração húmica sem cargas elétricas (HUANG et al., 2013). Com relação aos minerais, tem-se a atuação de forças antagônicas na sorção de atrazina. A máxima adsorção da AT seria em minerais com maior área superficial específica, contudo, com menor densidade de cargas elétricas superficiais (MARTINS et al., 2018). Entretanto, os minerais que apresentam maiores áreas superficiais, como esmectitas e vermiculitas, apresentam elevada CTC (MELO; MATTOS; LIMA, 2009).

A montmorilonita, pertencente ao grupo das esmectitas, é o argilomineral 2:1 de maior ocorrência nos solos (ARAUJO et al., 2012). O mineral pode ser descrito pela fórmula geral  $(\text{NaCa})_{0.33}(\text{AlMg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (UDDIN, 2008).

As esmectitas dioctaedrais (montmorilonita, beidelita e nontronita) podem se formar como resultado de intemperismo de minerais primários e secundários das frações areia, silte e argila dos solos, enquanto as esmectitas trioctaedrais (hectorita, saponita e sauconita) são, possivelmente, herdadas do material de origem (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Dentro destes grupos, há subdivisões baseadas principalmente nos cátions envolvidos na substituição isomórfica nas lâminas tetraédrica e octaédrica (BUJDÁK, 2006; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). O mineral é chamado trioctaédrico, quando todas as posições octaédricas são ocupadas por cátions divalentes ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), e dioctaédrico quando somente dois terços dessas posições são ocupados por cátions trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) (MOORE; REYNOLDS JR, 1997). A montmorilonita apresenta substituição isomórfica (SI) do  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na lâmina dioctaedral, o que resulta na formação de carga negativa permanente ou independente de pH (CZÍMEROVÁ; BUJDÁK; DOHRMANN, 2006; KAUFHOLD, 2006; SUN et al., 2016). O mineral apresenta alta capacidade de troca catiônica (CTC), com valores próximos a  $100 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (ARAUJO et al., 2012; MELO; MATTOS; LIMA, 2009; VOLZONE, 1991).

Quando a SI ocorre na lâmina octaédrica, como na montmorilonita, o excesso de carga negativa é transmitido aos quatro oxigênios apicais que são compartilhados entre o octaedro substituído e os tetraedros de Si das lâminas tetraédricas adjacentes (dois da lâmina superior e dois da lâmina inferior) (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Como o local onde ocorre SI encontra-se mais no interior do mineral, o campo elétrico engloba um espaço maior na superfície entrecamada do mineral, porém menos intenso (MOORE; REYNOLDS JR, 1997). A densidade de carga controla as distâncias entre os cátions adsorvidos e a quantidade e o tipo de agregados moleculares formados na superfície do mineral (CZÍMEROVÁ; BUJDÁK;

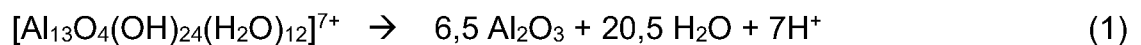
DOHRMANN, 2006). Este desequilíbrio de carga negativa gerado pode ser neutralizado pela adsorção de cátions hidratados, como, por exemplo,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Os cátions adsorvidos podem ser substituídos por outros cátions hidratados, incluindo cátions orgânicos (UDDIN, 2008).

Como a SI da montmorilonita ocorre na lâmina dioctaédrica, onde há formação de cargas, é possível neutralizar estas cargas negativas com a entrada de  $\text{Li}^+$ , que apresenta pequeno raio iônico, nas posições vazias da lâmina dioctaédrica (GREENE-KELLY, 1953; LIM; JACKSON, 1986). Estruturalmente, a lâmina dioctaédrica ficaria sequencialmente com dois átomos de  $\text{Al}^{3+}$  e um átomo de  $\text{Li}^+$  para cada três posições octaedrais (VOLZONE, 1991). Quando ocorre a entrada de  $\text{Li}^+$ , o mineral torna-se não expansivo e carga negativa estrutural se aproxima de zero (GREENE-KELLY, 1953). Teoricamente, a saturação com  $\text{Li}^+$ , nessas condições, aumentaria a sorção de atrazina: montmorilonita com baixa densidade de carga e atrazina não iônica. Contudo, com o fechamento das camadas 2:1 adjacentes (mineral se torna não expansivo) haveria redução drástica da área superficial específica (ASE) interna do mineral e dificultaria a entrada da atrazina na região das entrecamadas. Para contornar essa dificuldade na sorção de atrazina idealizou-se a pilarização do mineral antes da saturação com  $\text{Li}^+$ . O resultado combinado seria a manutenção das entrecamadas da montmorilonita expandidas (em torno de 1,60 nm) pela pilarização e a neutralização das cargas negativas das lâminas dioctaédricas pelo  $\text{Li}^+$ . A atrazina entraria nas regiões das entrecamadas e poderia ser abundantemente sorvida por interações hidrofóbicas, ligações de *Van der Waals* e ligações de H.

A pilarização consiste em formar polímeros, dentre eles os de Al-hidróxi, entre as camadas da montmorilonita, o que transforma o mineral em montmorilonita com Al-hidróxi entrecamadas (MHE) (SARTOR; DE AZEVEDO; ANDRADE, 2015). Esse processo pode ser feito para qualquer mineral do grupo das esmectitas (formação da esmectita com Al-hidróxi entre camadas - EHE). As ilhas de Al-hidróxi comprometem a expansividade e reduz a CTC das esmectitas (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). A formação dos minerais 2:1 com ilhas de hidróxi-Al torna o mineral mais resistente ao intemperismo, o suficiente para permitir a coexistência de EHE e gibbsita na fração argila de Latossolos (AZEVEDO et al., 2012). A presença de EHE, mesmo que em pequenas quantidades, pode ser importante para aumentar a CTC dos solos altamente intemperizados (ALLEONI et al., 2009).

A modificação química das esmectitas (pilarização) em laboratório visa fixar a distância basal das esmectitas em 1,60 nm (SARTOR; DE AZEVEDO; ANDRADE, 2015). As ilhas de Al-hidróxi impedem o colapso das entrecamadas para 1,00 nm (LEITE et al., 2000).

Importantes propriedades das argilas pilarizadas, como sua acidez, estabilidade térmica e microporosidade dependem da natureza da espécie pilarizada, bem como do tipo de material intercalante usado (SARTOR; DE AZEVEDO; ANDRADE, 2015). Um dos principais agentes de pilarização é o polycation  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (AZEVEDO et al., 2012; LEITE et al., 2000). O composto é chamado de  $Al_{13}$  ou íon de Keggin, que consiste de 12 alumínio octaédricos, organizados em quatro grupos de três octaedros em volta de um tetraedro central  $AlO_4$  (ABATE; MASINI, 2005a; MATTHES; KAHR, 2000). Devido a sua alta carga (7+, equação 1), o  $Al_{13}$  facilmente substitui outros cátions interlamelares existente na argila (LEITE et al., 2000). Na desidroxilação, por aquecimento, o  $Al_{13}$  é convertido em material tipo  $\gamma-Al_2O_3$ , de acordo com a equação 1:



A montmorilonita com pilares de Al não só possui características estruturais microporosas únicas, excelente estabilidade térmica e uma grande ASE como é também um material de suporte para catálise de diferentes espécies orgânicas e inorgânicas (GAO et al., 2014). Alguns autores aumentaram a estabilidade da pilarização por aquecimento do  $Al_{13}$  (GAO et al., 2014; LEITE et al., 2000; ROMERO-PÉREZ et al., 2012; SARTOR; DE AZEVEDO; ANDRADE, 2015). Matthes e Kahr (2000) também obtiveram maior sorção da atrazina em amostras de bentonita (produto comercial rico em montmorilonita), pilarizadas com Al e Zr e calcinadas, quando comparadas com amostras que não passaram por este tratamento térmico.

Nos últimos anos, as esmectitas pilarizadas foram estudadas como adsorventes, suportes e catalisadores ácidos, não só pelo desempenho, mas também pelo baixo custo (ROMERO-PÉREZ et al., 2012; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Algumas pesquisas sugerem ainda novas aplicações para argilas pilarizadas como sorventes para a remoção de compostos orgânicos de água, lixiviados contaminados e também sorção de pesticidas em solos. A sorção da atrazina em bentonita pilarizada foi comparada com a sorção em amostra não tratada (MATTHES;

KAHR, 2000). Este estudo demonstrou uma remoção variando entre 91 e 100% da atrazina da solução aquosa através da utilização da argila intercalada e pilarizada. Um aumento da capacidade de adsorção da atrazina em solução aquosa também foi observado em vermiculitas e montmorilonitas intercaladas com  $\text{Fe}^{3+}$  em comparação com os materiais apenas saturados com  $\text{K}^+$  (ABATE; MASINI, 2005a). Contudo, não há relatos na literatura da combinação de técnicas de pilarização e saturação com  $\text{Li}^+$  de esmectitas para ampliar a sorção de substâncias não iônicas.

### 1.1 HIPÓTESE GERAL

A funcionalização da montmorilonita aumentará a capacidade de sorção da atrazina.

### 1.2 HIPÓTESES ESPECÍFICAS

- 1) A pilarização da montmorilonita com Al-hidróxi eliminará a sua capacidade de expansão/contração e manterá o espaçamento basal do mineral em torno de 1,60 nm;
- 2) A saturação com  $\text{Li}^+$  irá anular as cargas negativas permanentes na camada octaédrica da montmorilonita;
- 3) A montmorilonita tratada quimicamente para neutralização da carga na entrecamada (saturação com  $\text{Li}^+$ ) e pilarização com Al-hidróxi será a condição mais favorável à sorção de atrazina.

### 1.3 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de sorção da atrazina na montmorilonita natural e funcionalizada pela pilarização com polímeros de Al-hidróxi e saturação com  $\text{Li}^+$ .

#### 1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Pilarizar a montmorilonita com polímeros de Al-hidróxi por duas técnicas e avaliar as características físico, químicas e mineralógicas das amostras;
- 2) Neutralizar as cargas permanentes da montmorilonita pela saturação com Li<sup>+</sup>;
- 3) Avaliar a capacidade de sorção de atrazina nas diferentes amostras de montmorilonita.

#### 1.5 REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1612–1619, 2005a.

ALLEONI, L. R. F. et al. Química dos Solos Altamente Intemperizados. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

ARAUJO, I. C. L. et al. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1312–1317, 2012.

ÁVILA, L. G. DE et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1727–1733, 2009.

AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectitas, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 381–426.

AZEVEDO, A. C. DE et al. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamadas em solos: estado atual do conhecimento e perspectivas de pesquisa. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 3, p. 236–243, 2012.

BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 58–73, 2006.

CAMERON, K. C.; DI, H. J.; CONDRON, L. M. Nutrient and Pesticide Transfer from Soils to Water in New Zealand. In: HAYGARTH, P. M.; JARVIS, S. C. (Eds.).

**Agriculture, Hydrology and Water Quality**. [s.l.] CAB International, 2002. p. 373–393.

CZÍMEROVÁ, A.; BUJDÁK, J.; DOHRMANN, R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 2–13, 2006.

GAO, Y. et al. A facile in situ pillaring method-the synthesis of Al-pillared montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 228–232, 2014.

GEVAO, B.; JONES, K. C. Pesticides and Persistent Organic Pollutants. In: PM, H.; SC, J. (Eds.). . **Agriculture, Hydrology and Water Quality**. [s.l.] CAB International, 2002. p. 83–106.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. **Journal of Soil Science**, v. 4, n. 2, p. 233–237, 1953.

HUANG, Y. et al. Quantifying effects of primary parameters on adsorption–desorption of atrazine in soils. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 82–93, 2013.

JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

KAUFHOLD, S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 14–21, 2006.

LEITE, S. Q. M. et al. Pilarização de esmectita Brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 149–154, 2000.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Expandable Phyllosilicate Reactions with Lithium on Heating. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, n. 3, p. 346–352, 1986.

MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, n. February, p. 131–139, 2018.

MATTHES, W.; KAHR, G. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy intercalated and pillared bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 6, p. 593–602, 2000.

MELO, V. DE F.; MATTOS, J. M. S. M.; LIMA, V. C. Métodos de Concentração de minerais secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios X. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 3, p. 527–539, 2009.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1997.

MOORMAN, T. B.; JAYACKANDRAN, K.; REUNGSANG, A. Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments. **Soil Science**, v. 166, n. 12, p. 921–929, 2001.

OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 188–248.

ROMERO-PÉREZ, A. et al. Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. **Catalysis Today**, v. 187, n. 1, p. 88–96, 2012.

SARTOR, L. R.; DE AZEVEDO, A. C.; ANDRADE, G. R. P. Study of colloidal properties of natural and Al-pillared smectite and removal of copper ions from an aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 36, n. 6, p. 786–795, 19 mar. 2015.

SUN, L. et al. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. **Chemical Physics**, v. 473, p. 40–45, 2016.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 12, p. 2804–2814, 2008.

VOLZONE, C. Improvements in the method to differentiate montmorillonite from other smectites. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 957–959, 1991.



## 2 IDENTIFICAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE MONTMORILONITA: PILARIZAÇÃO COM Al-HIDRÓXI E NEUTRALIZAÇÃO DE CARGAS COM LÍTIU

### 2.1 RESUMO

Os minerais dos grupos das esmectitas apresentam alta CTC e área superficial específica externa e interna, o que torna esses minerais importantes matrizes em estudos de funcionalização. Neste estudo objetivou-se pilarizar a montmorilonita (MMT) com polímeros de Al-hidróxi para fixar o espaçamento basal e impedir o colapso das entrecamadas. Buscou-se também neutralizar as cargas permanentes com a entrada de  $\text{Li}^+$  nas posições vazias da lâmina dioctaédrica e caracterizar as amostras naturais e funcionalizadas para verificar as variações em suas propriedades físicas e químicas. O estudo foi conduzido em uma amostra de MMT padrão produzida pela *Clay Mineral Standard*. A confirmação da pureza da MMT foi avaliada por tratamentos consecutivos de saturação com Mg, Mg e etilenoglicol, K, K e aquecimento a 550 °C, Li (teste de Greene-Kelly) e posterior análise por difratometria de raios X (DRX). A pilarização da amostra foi realizada por 3 procedimentos: i) AIPEG (polietileno glicol); ii) método convencional (Al14h); iii) método convencional sem contato (Al0h). Após secagem, todas as amostras foram calcinadas a 350 °C e depois 500 °C e analisadas em DRX. Para avaliar as diferenças nas propriedades físicas e químicas, MMT natural e minerais funcionalizados foram submetidos à análises térmicas (ATD e TG), determinação da CTC pelo método de saturação com  $\text{Ba}^{2+}$ , área superficial específica pelo método  $\text{N}_2$ -BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS). A amostra comercial adquirida como montmorilonita padrão é na verdade montmorilonita interestratificada com camadas de clorita ou camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi. Esses pilares naturais do mineral interestratificado causaram uma redução expressiva da CTC da amostra. A formação de CTC permanente decorrente de substituição isomórfica não ocorreu apenas na lâmina octaédrica, diferindo do modelo teórico para diferenciar montmorilonita de beidelita e nontronita. Mesmo apresentando cargas permanentes na lâmina tetraédrica, a saturação da amostra com Li foi eficiente para tornar o mineral não expansivo. O emprego de um método mais brando de pilarização, com redução da concentração dos reagentes e redução do tempo de contato da amostra com as soluções pilarizantes, não causou prejuízos na formação de Al-hidróxi, pois, a estabilidade, tamanho no eixo Z e teor de Al dos pilares do método Al0H foram similares ao método Al14h. O protocolo usando o catalizador PEG produziu pilares menos estáveis. A pilarização com Al-hidróxi provocou um aumento significativo da área superficial específica das amostras, independentemente do método de pilarização. Isto é causado pelo aumento da área interna pela contabilização do entorno dos pilares, pela redução do tamanho dos cristais e pelo maior número de vezes de moagem das amostras pilarizadas em relação à montmorilonita natural.

Palavras-chave: Pilarização, Al-hidróxi, Argilomineral, Minerais 2:1, Difratometria de raios X, Área superficial específica.

## 2.2 ABSTRACT

Minerals of the smectite groups exhibit high CEC and specific external and internal surface area, which makes these minerals important matrixes in functionalization studies. This work aimed to pillarize the montmorillonite (MMT) with Al-hydroxy polymers to fix the basal spacing and prevent interlayers collapse. It was attempted to neutralize the permanent loads with the addition of  $\text{Li}^+$  in the empty positions of the dioctahedral layer and to characterize the natural and functionalized samples to verify the variations in their physical and chemical properties. The study was performed on a sample of standard MMT produced by Clay Mineral Standard. The purity of MMT was evaluated by consecutive saturation treatments with Mg, K and ethylene glycol, K, K and heating at 550 °C, Li (Greene-Kelly test) and subsequent X-ray diffractometry (XRD) analysis. The sample was pillarized using 3 different procedures: i) AIPEG (polyethylene glycol); ii) conventional method (AI14h); and (iii) conventional non-contact method (AI0h). After drying, all samples were calcined at 350 °C and then 500 °C and analyzed in XRD. In order to evaluate the differences in physical and chemical properties, natural MM and functionalized minerals were submitted to thermal analysis (ATD and TG), determination of CTC by the saturation method with  $\text{Ba}^{2+}$ , specific surface area by  $\text{N}_2$ -BET method and scanning electron microscopy (SEM) with X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS). The commercial sample purchased as standard montmorillonite is actually interstratified montmorillonite with layers of chlorite or layers with a high degree of Al-hydroxy fill. These natural pillars of the interstratified mineral caused an expressive reduction of the sample CTC. The formation of permanent CTC due to isomorphic substitution did not occur only in the octahedral layer, differing from the theoretical model to differentiate montmorillonite from beidelite and nontronite. Even with permanent loads on the tetrahedron, the saturation of the sample with Li was efficient to make the mineral non-expansive. The use of a milder pillarization method, with reduction of the concentration of the reactants and reduction of the contact timing of the sample with the pillarizing solutions, did not cause damages in the formation of Al-hydroxy. This is because the stability, Z-axis size and Al content of the AI0H method columns were similar to the AI14h method. The protocol using the PEG catalyst produced lesser stable pillars. The Al-hydroxy pillarization caused a significant increase in the specific surface area of the samples, regardless of the pillarization method. This is due to the increase of the internal area by the sum of the pillars surroundings, by the reduction of the size of the crystals and by the greater amount of milling of the pillar samples in relation to the natural montmorillonite.

Keywords: Pillarization. Hydroxy-Al. Clay Minerals. 2:1 minerals. X-ray diffraction.

## 2.3 INTRODUÇÃO

Os argilominerais 2:1 expansíveis são amplamente distribuídos nos solos subtropicais do sul do Brasil, desde Neossolos (PEDRON; AZEVEDO; DALMOLIN, 2012) e Vertissolos (TESTONI et al., 2017) até Latossolos (AZEVEDO et al., 2012).

A montmorilonita, mineral estudado neste trabalho, pertence ao grupo das esmectitas e é o argilomineral 2:1 de maior ocorrência nos solos (ARAUJO et al., 2012). O mineral pode ser descrito pela fórmula geral  $(\text{NaCa})_{0.33}(\text{AlMg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$  (UDDIN, 2008).

As esmectitas dioctaedrais (montmorilonita, beidelita e nontronita) podem se formar como resultado de intemperismo de minerais primários e secundários das frações areia, silte e argila dos solos, enquanto as esmectitas trioctaedrais (hectorita, saponita e sauconita) são, possivelmente, herdadas do material de origem (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Além de entender sua gênese e relacioná-la às condições ambientes, a possibilidade de modificar e funcionalizar as esmectitas torna esse grupo de minerais extensamente usado em diversas pesquisas ao redor do mundo. Esmectitas naturais e funcionalizadas tem sido usadas no desenvolvimento de tecnologias ambientais, tais como, remoção de contaminantes em águas residuais e também sorção de pesticidas em solos (MATTHES; KAHR, 2000; ABATE; MASINI, 2005a).

Um dos principais procedimentos de modificação dos argilominerais 2:1 é o processo de pilarização (GUERRA et al., 2006; LEITE et al., 2000; PERGHER; SPRUNG, 2005). Este procedimento envolve a formação, intercalação e fixação de cátions polinucleares na entrecamada dos minerais, com consequente fixação do espaçamento lamelar e aumento da área superficial específica e redução da CTC (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009; BERTELLA; PERGHER, 2015). Como resultado, as propriedades catalíticas, de difusão e sorção são melhoradas (KLOPROGGE et al., 2002). Esse processo pode ser feito para qualquer mineral do grupo das esmectitas (formação da esmectita com Al-hidróxi entre camadas - EHE), tanto dioctaedrais (montmorilonita, beidelita e nontronita), quanto trioctaedrais (hectorita, saponita e sauconita).

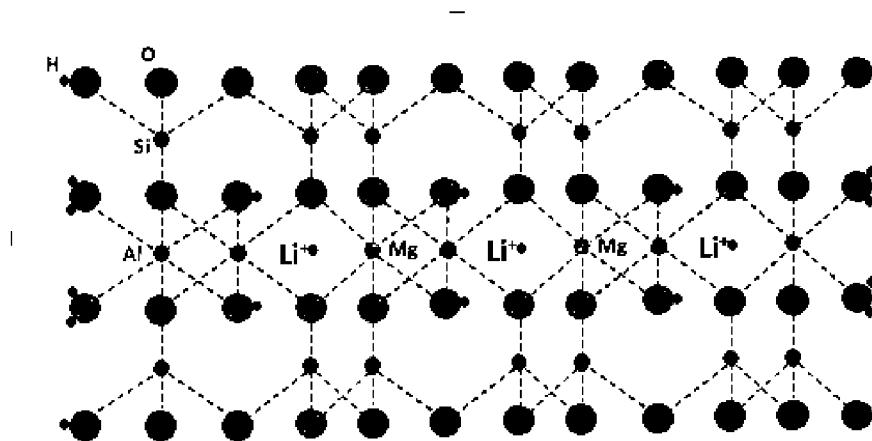
Embora a pilarização provoque uma queda na CTC das esmectitas, a carga efetiva decorrente da substituição isomórfica ainda permanece alta (KLOPROGGE et

al., 2002), o que poderia dificultar os mecanismos de sorção e a permanência de compostos orgânicos na entrecamada.

Como a substituição isomórfica da montmorilonita ocorre na lâmina dioctaédrica é possível neutralizar estas cargas negativas com a entrada de  $\text{Li}^+$ , que apresenta pequeno raio iônico, nas posições vazias da lâmina dioctaédrica (GREENE-KELLY, 1953; LIM; JACKSON, 1986). Estruturalmente, a lâmina dioctaédrica ficaria sequencialmente com dois átomos de  $\text{Al}^{3+}$  e um átomo de  $\text{Li}^+$  para cada três posições octaedrais (VOLZONE, 1991), conforme ilustrado na FIGURA 1.

A substituição isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na lâmina dioctaédrica da montmorilonita produz um excesso de carga negativa de  $-1/6$  em cada oxigênio coordenado com o Mg, o que resulta na formação de  $-1,0$  carga negativa em cada octaedro substituído ( $6 \times -1/6 = -1,0$ ). Com a entrada de  $\text{Li}^+$ , a montmorilonita torna-se não expansiva e carga negativa estrutural se aproxima de zero (GREENE-KELLY, 1953). O resultado combinado da pilarização com Al e saturação com Li seria a manutenção das entrecamadas da montmorilonita expandidas e a neutralização das cargas negativas das lâminas dioctaédricas.

FIGURA 1 – ENTRADA DO  $\text{Li}^+$  NO ESPAÇO VAZIO DA LÂMINA DIOCTAEDRAL NEUTRALIZANDO A CARGA DA SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE  $\text{Al}^{3+}$  POR  $\text{Mg}^{2+}$ .



LEGENDA: H: hidrogênio; O: oxigênio; Si: silício; Al: alumínio; Mg: magnésio; Li: lítio

FONTE: A autora (2018).

No presente estudo, diferentes procedimentos de pilarização com Al-hidróxi foram realizados em amostra de montmorilonita padrão, seguidos de saturação por lítio, com a finalidade de estudar algumas características químicas, físicas e mineralógicas resultantes destes tratamentos.

## 2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo proposto foi desenvolvido com padrão de montmorilonita (*Clay Mineral Standard* – distribuído por *Ward's Natural Science Stablishment, Inc*). Para todas as análises e tratamentos foram utilizadas frações do padrão de montmorilonita secas em estufa a 40 °C, trituradas em almofariz e peneiradas em malha de 0,20 mm. O mineral em estado natural, moído e peneirado está apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2 – MONTMORILONITA PADRÃO NATURAL.



LEGENDA: A) Amostra do mineral bruto antes da moagem. B) Amostra de montmorilonita moída manualmente em almofariz e passada em peneira 0,2 mm.

FONTE: A autora (2018).

### 2.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE MONTMORILONITA PADRÃO

A confirmação da pureza da amostra de montmorilonita foi avaliada por tratamentos de saturação com Mg, etilenoglicol, K e aquecimento a 550 °C (WITTHIG; ALLARDICE, 1986). Foi empregado ainda o teste de Greene-Kelly (GREENE-KELLY, 1953) modificado por Lim e Jackson (1986) e posterior análise por difração de raios X (DRX).

A análise por difratometria de raios X foi realizada com o goniômetro vertical da Panalytical X'Pert3 Powder, com velocidade de  $0,42 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$  e no intervalo de  $3 \text{ } ^\circ 2\theta$  a  $30 \text{ } ^\circ 2\theta$ , sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. O difratômetro é equipado com detector Xcelerator Scientific, filtro de Ni e utiliza a radiação  $\text{Cu K}\alpha$  1,5418 Å.

#### 2.4.1.1 Saturação com $Mg^{2+}$

Cerca de 0,50 g de mineral foi acondicionada em tubo de centrífuga de vidro com capacidade de 15 mL. A amostra foi misturada com 10 mL de solução de  $MgCl_2$  1,0 mol  $L^{-1}$  e após centrifugação a 3000 rpm por 15 minutos o sobrenadante foi descartado. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. A fração sólida foi então lavada cinco vezes com água deionizada até obtenção de teste negativo com  $AgNO_3$  (WITTHIG; ALLARDICE, 1986).

Uma lâmina orientada da amostra foi preparada empregando o método do esfregaço e posteriormente analisada por DRX. A saturação com  $Mg^{2+}$  permite diferenciar minerais 2:1 expansíveis (vermiculita e esmectita) dos não expansíveis (micas).

Após a obtenção do difratograma de raios-X da amostra saturada com  $Mg^{2+}$ , as lâminas foram solvatadas em vapor de etilenoglicol por 24 horas a 60 °C, utilizando-se um dessecador colocado em estufa. A amostra foi novamente submetida à difração de raios X nas mesmas condições já descritas. A saturação com  $Mg^{2+}$  e etilenoglicol possibilita a diferenciação de vermiculita de esmectita.

#### 2.4.1.2 Saturação com $K^+$

Foram homogeneizados 0,50 g de amostra com 10,0 mL de solução de KCl 1,0 mol  $L^{-1}$  em tubo de centrífuga de vidro. A saturação foi repetida três vezes. O mesmo procedimento de lavagem com água e preparação de lâmina para DRX foi efetuado, conforme descrito no item 2.4.1.1.

A saturação com  $K^+$  e secagem ao ar foi realizada para diferenciar clorita e vermiculita ou esmectita com Al-hidróxi entreamada (VHE ou EHE) de minerais 2:1 expansíveis.

Após a difração por raios-X das amostras saturadas com  $K^+$ , as lâminas foram aquecidas a 550 °C por duas horas em mufla. As mesmas foram resfriadas em dessecador com sílica e analisadas por DRX.

A saturação com  $K^+$  e aquecimento a 550 °C permite a diferenciação de clorita de VHE ou EHE. Para certificar a diferenciação de vermiculita ou esmectita em fases separadas de interestratificados vermiculita e esmectita com camadas de clorita ou com camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi, a amostra de mineral

padrão foi submetida a extração com NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup> fervente (LIM; JACKSON, 1986). Essa extração básica, além de remover aluminossilicatos de baixa cristalinidade, extrai as ilhas de Al-hidróxi nas entrecamadas de minerais 2:1 secundários (MELO et al., 2002). Em seguida, a amostra foi saturada com K<sup>+</sup> e aquecida a 500 °C por duas horas.

#### 2.4.1.3 Saturação com LiCl – Teste de Greene-Kelly

Como a distinção estrutural entre as esmectitas dioctaedrais montmorilonita e beidelita/nontronita é a substituição isomórfica nos octaedros ou tetraedros, respectivamente, foi aplicado o teste de Greene-Kelly (GREENE-KELLY, 1953).

Foram empregadas três saturações com LiCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (20 mL de solução para cada 1,0 g de amostra) com agitação individual por oito horas em agitador orbital. Os excessos de Li e Cl foram removidos por três lavagens consecutivas com etanol 80% e uma com água deionizada. Lâminas com as amostras orientadas foram montadas, secas lentamente ao ar e colocadas em mufla a 250 °C por 24 horas. Estas lâminas foram analisadas por DRX antes e após saturação com vapor de etilenoglicol a 60 °C por 24 horas.

#### 2.4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para determinar a distribuição nas frações areia, silte e argila, a amostra de montmorilonita padrão previamente macerada foi submetida ao método da pipeta (EMBRAPA, 2017), com modificações. Cerca de 2,0 g de amostra foi agitada por duas horas com 20,0 mL de solução de hexametáfosfato de sódio com carbonato de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> (3,57 g de hexametáfosfato e 0,794 g de carbonato foram dissolvidos em balão de 100 mL de água deionizada). A fração areia foi retida em peneira de 0,052 mm, seca em estufa a 105 °C por 12 horas e pesada em balança de quatro dígitos. A suspensão que passou pela peneira de 0,052 mm foi coletada em uma proveta de 100 mL e o volume foi completado com água deionizada. As frações silte e argila foram determinadas por diferenças de velocidades de sedimentação, conforme a lei de Stokes (EMBRAPA, 2017).

## 2.4.3 MODIFICAÇÕES DAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA

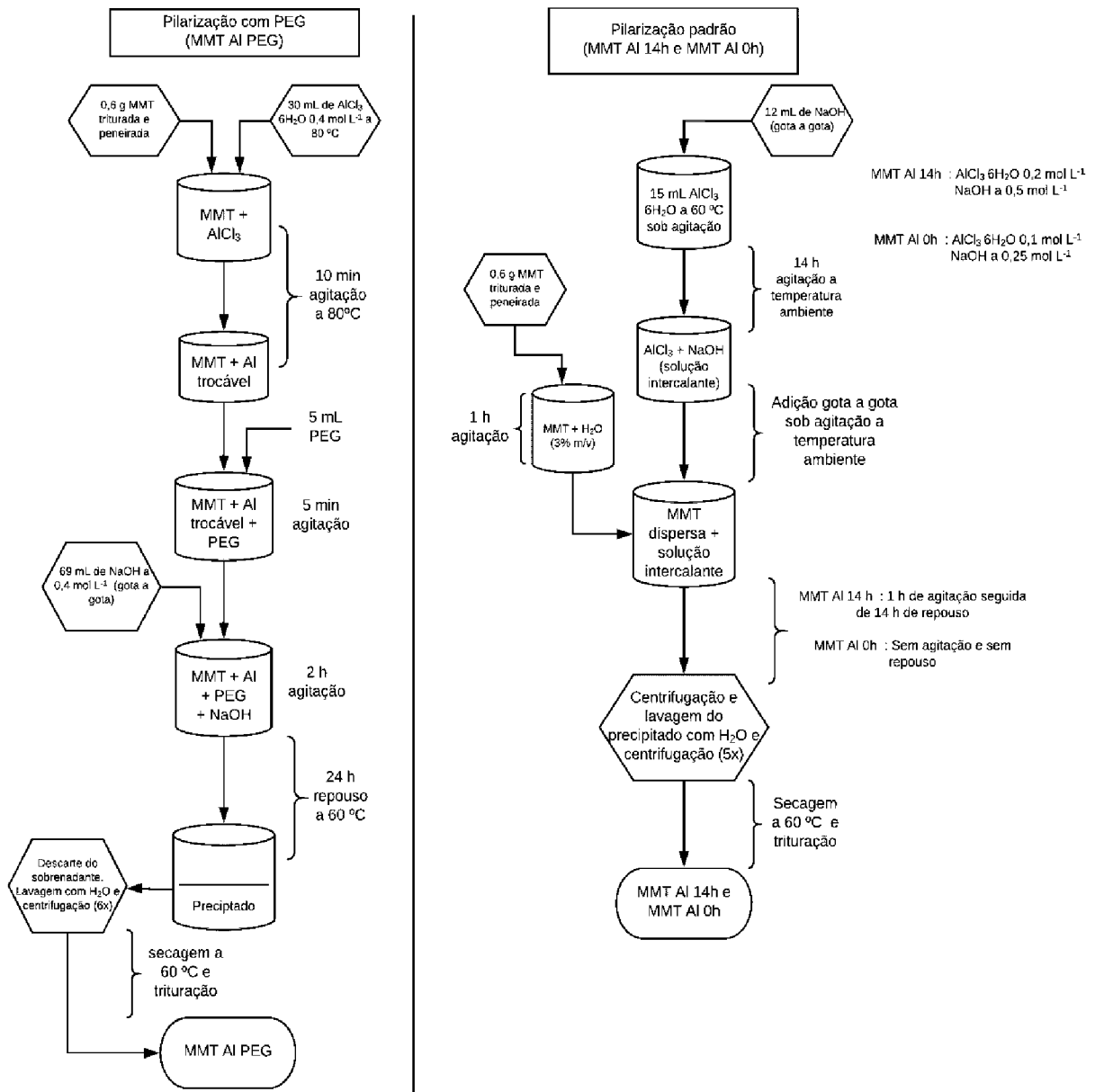
### 2.4.3.1 Pilarização com Al-hidróxi entrecamadas

Foram utilizados dois procedimentos de intercalação com ilhas de Al-hidróxi. O primeiro processo utilizou polietileno glicol 400 (PEG) como agente extensor das camadas do mineral (GAO et al., 2014). No segundo foi utilizada uma solução intercalante contendo íons trocáveis  $Al_{13}$ , sem a presença de PEG (ROMERO-PÉREZ et al., 2012), com variação na concentração de alumínio e no tempo de contato. O composto  $Al_{13}$  ou íon de Keggin consiste de 12 alumínios octaédricos, organizados em quatro grupos de três octaedros em volta de um tetraedro central  $AlO_4$   $\{[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}\}$  (ABATE; MASINI, 2005a; MATTHES; KAHR, 2000). O método padrão de intercalação com  $Al_{13}$  proposto por Romero-Pérez et al. (2012) prevê o uso de solução intercalante de  $AlCl_3$  0,20 mol  $L^{-1}$  e solução de NaOH 0,50 mol  $L^{-1}$  e no final do processo, agitação de uma hora e repouso por 14 h (MMT Al14h). Com o objetivo de reduzir o tempo de preparo, no presente estudo, foi proposto um método mais brando de intercalação:  $AlCl_3$  0,10 mol  $L^{-1}$  e solução de NaOH 0,25 mol  $L^{-1}$ , sem agitação e repouso ao final do processo (MMT Al0h). Essa redução de intercalação visou manter fixo o espaçamento basal, mas usando uma metodologia com menor gastos de reagente e tempo de execução.

Um descritivo dos métodos está apresentado no fluxograma da FIGURA 3. Cada procedimento foi repetido diversas vezes para produção de amostras suficientes para todas as análises.



FIGURA 3 – PROCESSOS DE PILARIZAÇÃO UTILIZANDO DOIS DIFERENTES MÉTODOS, COM E SEM A UTILIZAÇÃO DE POLIETILENO GLICOL.



FONTE: A autora (2018).

**a) Pilarização com polietileno glicol (MMT AlPEG) (GAO et al., 2014):**

Cerca de 0,60 g de montmorilonita (MMT) previamente triturada e peneirada em 0,20 mm foram agitados por 10 minutos com 30,0 mL de solução  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 0,40 mol  $\text{L}^{-1}$  a 80 °C. Foram adicionados à mistura 5,0 mL de PEG sob agitação

contínua por mais 5 minutos. Posteriormente, 69 mL de solução de NaOH 0,40 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados lentamente sob agitação vigorosa. A proporção de [OH<sup>-</sup>] / [Al<sup>3+</sup>] foi igual a 2,3. A mistura final foi agitada por mais duas horas e em seguida aquecida a 60 °C por 24 horas em repouso. O sobrenadante foi descartado e a fração sólida lavada com água deionizada após centrifugação a 3 000 rpm por 15 minutos. Esta etapa de lavagem foi repetida seis vezes para retirada do cloreto residual. O precipitado foi seco a 60 °C em estufa, triturado em almofariz e colocado em um dessecador.

**b) Pilarização convencional (MMT Al14h) (ROMERO-PÉREZ et al., 2012):**

A síntese da montmorilonita com pilar de Al foi realizada a partir de uma solução intercalante, preparada a partir da hidrólise de 15 mL de AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O 0,20 mol L<sup>-1</sup> com 15 mL de NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup> (proporção de OH<sup>-</sup> / Al<sup>3+</sup> igual a 2). O NaOH foi adicionado gota a gota à solução de AlCl<sub>3</sub> a 60 °C. A mistura foi agitada durante 14 horas à temperatura ambiente.

A montmorilonita foi dispersa em água em uma proporção de 3 % (m/v) e agitada durante uma hora. A solução intercalante foi adicionada gota a gota à suspensão de montmorilonita à temperatura ambiente sob agitação. A mistura obtida foi agitada durante uma hora e deixada em repouso durante 14 horas para permitir a precipitação da fase sólida. Esta suspensão foi centrifugada (3000 rpm por 15 minutos) e o precipitado foi recuperado e lavado com água deionizada para remover os sais residuais. Finalmente, o sólido foi seco a 60 °C por 12 horas.

**c) Pilarização convencional com concentração reduzida de Al e sem tempo de contato (MMT Al0h):**

O procedimento da pilarização convencional foi parcialmente repetido. As modificações foram as seguintes: i) a solução intercalante foi preparada com 15 mL de solução de AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O 0,10 mol L<sup>-1</sup> com 12 mL de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>; ii) após a adição da solução intercalante, a suspensão foi fracionada em tubos de centrífuga para que a lavagem com água deionizada fosse realizada imediatamente após a adição, sem tempo de contato; iii) o sólido foi seco a 60 °C durante 12 horas logo após as lavagens, sem o tempo de repouso.

Para testar a estabilidade das ilhas de Al-hidróxi produzidos nos três tratamentos, amostras pilarizadas foram orientadas em lâminas de vidro, aquecidas a 350 °C e 500 °C e estudadas por DRX.

#### 2.4.3.2 Saturação das amostras com LiCl (GREENE-KELLY, 1953) modificado por Lim e Jackson (1986)

Parte das amostras de montmorilonita natural e pilarizadas pelos três procedimentos, descritos no item 2.4.3.1, foram saturadas com Li<sup>+</sup>, conforme procedimento de saturação descrito no item 2.4.1.3.

#### 2.4.3.3 Lavagem das amostras em membrana de diálise

Após a pilarização e saturação com Li, para garantir a remoção de excesso de sais e compostos de Al, as amostras foram suspensas em água deionizada e transferidas para membranas de diálise de celulose (membrana marca Sigma 45 mm). As membranas de diálises, na forma de tubos de 3 cm de diâmetro, foram colocadas em baldes contendo água deionizada. A água dos baldes foi trocada diariamente por três semanas. Para evitar contaminação cruzada, as membranas contendo amostras pilarizadas e amostras pilarizadas e saturadas com Li foram acondicionadas em recipientes diferentes.

#### 2.4.3.4 Ajuste de pH das amostras

Visando a padronização para as análises físicas, químicas e mineralógicas, o pH das amostras de montmorilonita natural, pilarizadas e saturadas com lítio foi ajustado para 6,0, usando soluções de HCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,20 mol L<sup>-1</sup>. Essa padronização foi necessária porque as amostras pilarizadas apresentaram pH mais ácido que as amostras de montmorilonita natural.

Após o ajuste de pH, as amostras foram centrifugadas, colocadas em estufa a 60 °C para secagem e trituradas em almofariz de forma a passar por malha de 0,2 mm. As amostras saturadas com Li foram aquecidas em mufla a 250 °C por 24 horas (GREENE-KELLY, 1953). Em seguida elas foram deixadas em temperatura ambiente,

dentro de um dessecador. As amostras foram armazenadas em frascos de plástico com tampa até sua utilização para realização das análises.

Ao final, foram produzidas oito amostras: montmorilonita natural, montmorilonita natural saturada com Li, montmorilonita pilarizada PEG, montmorilonita pilarizada PEG saturada com Li, montmorilonita pilarizada Al14h, montmorilonita pilarizada Al14h saturada com Li, montmorilonita pilarizada Al0h e montmorilonita pilarizada Al0h saturada com Li.

#### 2.4.4 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

As amostras foram colocadas em estufa a 40 °C por 12 horas para retirada da umidade. Cerca de 0,30 g de cada amostra em triplicata foi acondicionada em tubo de centrífuga e misturada com 3,0 mL de solução de  $MgCl_2$  0,20 mol L<sup>-1</sup>. Após centrifugação a 3 000 rpm por 15 minutos o sobrenadante foi descartado. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. A fração sólida foi então lavada oito vezes com água deionizada e álcool 80 % (quando necessário para amostras com tendência a dispersão) até obtenção de teste negativo com  $AgNO_3$  1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Foram adicionados 3 mL de  $BaCl_2$  0,20 mol L<sup>-1</sup> às amostras saturadas com  $Mg^{2+}$ . Após agitação de 20 minutos, as amostras foram centrifugadas a 3 000 rpm por 15 minutos uma única vez. O sobrenadante foi recuperado com auxílio de pipeta e acondicionado sob refrigeração. A concentração de  $Mg^{2+}$ , após diluição dos extratos, foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, com equipamento Varian AA240FS, lâmpada para Mg, em corrente de 10 mA e gás acetileno.

O valor final da CTC foi estimado com base na concentração de  $Mg^{2+}$  adsorvido nas amostras e trocado com  $Ba^{2+}$  (cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>).

#### 2.4.5 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) PELO MÉTODO BET (BRUNAUER – EMMETT – TELLER) – N<sub>2</sub>

A determinação da área superficial específica (ASE) foi obtida a partir de aproximadamente 40 mg de cada amostra, em triplicata. Os materiais foram deixados em estufa a 40 °C 12 horas para redução da umidade. As amostras foram posteriormente aquecidas a 200 °C durante 2 horas e 30 minutos na estação de tratamento do equipamento Quantachrome NOVA 4000e. Após o resfriamento, as

amostras foram saturadas com nitrogênio líquido para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção. A partir dos dados das isotermas foram calculados os valores de ASE.

#### 2.4.6 ANÁLISES TÉRMICAS

Foram utilizadas cerca de 10 mg de amostra, em triplicata, para aquecimento a partir da temperatura ambiente até 950 °C. Para a obtenção das curvas de análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) foi utilizado um termo analisador DTG-60, *Simultaneous DTA-TG Apparatus* da marca Shimadzu utilizando atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e vazão de gás de 50 mL min<sup>-1</sup>.

#### 2.4.7 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)

As amostras foram preparadas em porta amostra, do tipo *stub* de alumínio, com película adesiva de polímero de carbono e metalizadas com ouro, com o intuito de favorecer uma superfície condutora, e analisadas por MEV. Após obtenção das imagens, a composição química das partículas MMT foram estimadas por EDS.

O instrumento utilizado foi Tescam VEGA 3 LMU e EDS-SEM Oxford X-Max, detector 80 mm<sup>2</sup> - *Silicon, drift detector*. As condições analíticas foram de 15 kV e a distância de trabalho de 15 mm. As taxas de contagem foram ajustadas para mais que 15 - 20 kcps e intensidade de feixe calibrada em um padrão de Cu puro. Imagens obtidas no modo de elétrons *backscatter* permitem a identificação de áreas com diferentes números atômicos por EDS. O sistema EDS é capaz de identificar elementos de Carbono a Urânio com limite de detecção de 0,50 % m/m.

As fórmulas químicas da MMT natural foram calculadas a partir de análises químicas de cristais individuais e são baseadas nas fórmulas ideais de minerais (HETZEL; DONER, 1993).

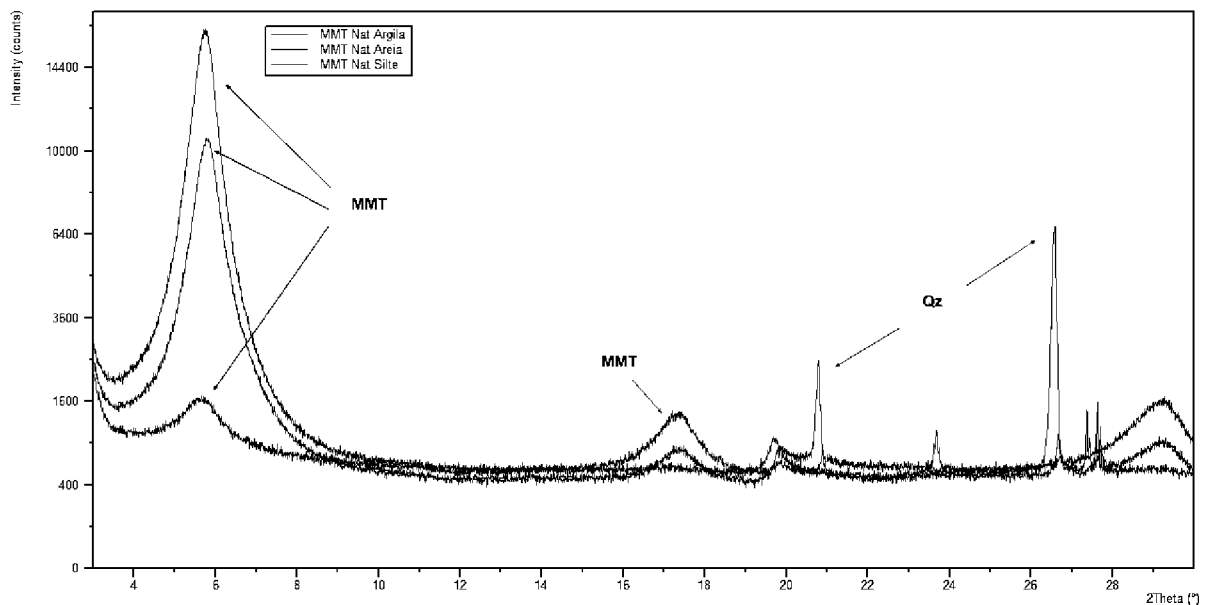
## 2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA MONTMORILONITA PADRÃO

A maior parte da composição da amostra de montmorilonita foi determinada na fração silte (68,7 %), seguida pela fração argila (30,6 %) e areia (0,7 %). Os difratogramas das três frações estão apresentados na FIGURA 4. O pico em  $5,75^\circ 2\Theta$  mais intenso da fração argila demonstra a maior cristalinidade dessa fração no mineral. Nas frações argila e silte foram observados outros picos de montmorilonita de menor intensidade em  $17,70$ ;  $19,80$  e  $29,60^\circ 2\Theta$ .

Apesar da pequena quantidade de fração areia, foi possível identificar os picos de quartzo em  $20,80$  e  $26,60^\circ 2\Theta$ , que também apareceram em baixa intensidade na fração silte, e um pico em  $23,65^\circ 2\Theta$  correspondente a feldspato, característicos desta fração.

FIGURA 4 – DIFRATOGRAMA DAS FRAÇÕES AREIA, SILTE E ARGILA DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA.



FONTE: A autora (2018)

## 2.5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MONTMORILONITA PADRÃO NATURAL

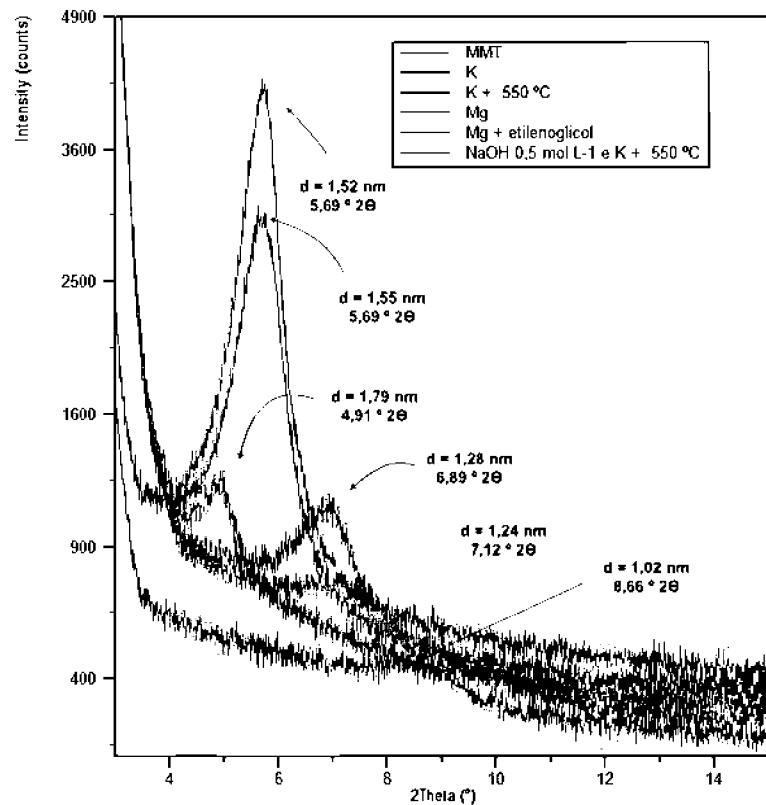
Para confirmar que o material comercial se tratava de montmorilonita pura procedeu-se vários tratamentos e análises de lâminas orientadas por difração de raios X (DRX) (FIGURA 5). O pico de maior intensidade corresponde ao da amostra padrão natural (identificada como MMT). O espaçamento basal dessa amostra ( $d(001)$ ) foi de 1,52 nm. Este  $d(001)$  é muito próximo do valor de 1,51 nm encontrado por Bertella; Pergher (2015).

Quando saturada com  $Mg^{2+}$  e seca ao ar, a MMT apresentou espaçamento basal de 1,55 nm, mantendo um valor próximo da amostra natural. Após saturação com etilenoglicol, o  $d(001)$  da amostra saturada com  $Mg^{2+}$  aumentou para 1,79 nm, que indica a presença de minerais 2:1 altamente expansível (montmorilonita) (WITTHIG; ALLARDICE, 1986). A expansão das entrecamadas do mineral de 1,52 a 1,79 nm descarta a ocorrência de montmorilonita com Al-hidróxi entre camadas ou clorita em fases separadas. Caso esses minerais ocorressem de forma isolada haveria separação em dois picos: 1,51 nm e 1,79 nm.

Quando saturadas com  $K^+$ , verificou-se a redução do espaçamento basal para 1,28 nm. Esse comportamento descarta a presença de vermiculita, que teria seu  $d(001)$  reduzido para próximo a 1,00 nm. O aquecimento da amostra saturada com  $K^+$  a 550 °C por quatro horas promoveu o colapso parcial do mineral, com espaçamento basal de 1,24 nm (FIGURA 5). Como não houve o colapso total da montmorilonita para 1,00 nm com  $K^+$  e aquecimento a 550 °C, deve ocorrer interestratificações regulares da MMT com camadas de clorita ou com camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi. Essa interestratificação foi confirmada no tratamento com NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup> seguido de saturação com  $K^+$  e aquecimento a 550 °C. Com a remoção dos Al-hidróxi entre as camadas pela solução de NaOH e a saturação  $K^+$  e aquecimento a 550 °C as camadas colapsaram a 1,00 nm (FIGURA 5).

Dessa forma, após os tratamentos de saturação da amostra padrão foi possível confirmar a presença isolada de montmorilonita interestratificada com camadas de clorita ou camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi. Mesmo não se tratando de amostra padrão de montmorilonita pura, nesse capítulo, a nomenclatura será simplificada para MMT natural.

FIGURA 5 – DIFRATOGRAMA DAS DIFERENTES SATURAÇÕES COM Mg, Mg + ETILENOGLICOL, K e K + AQUECIMENTO A 550 °C E EXTRAÇÃO COM NaOH.

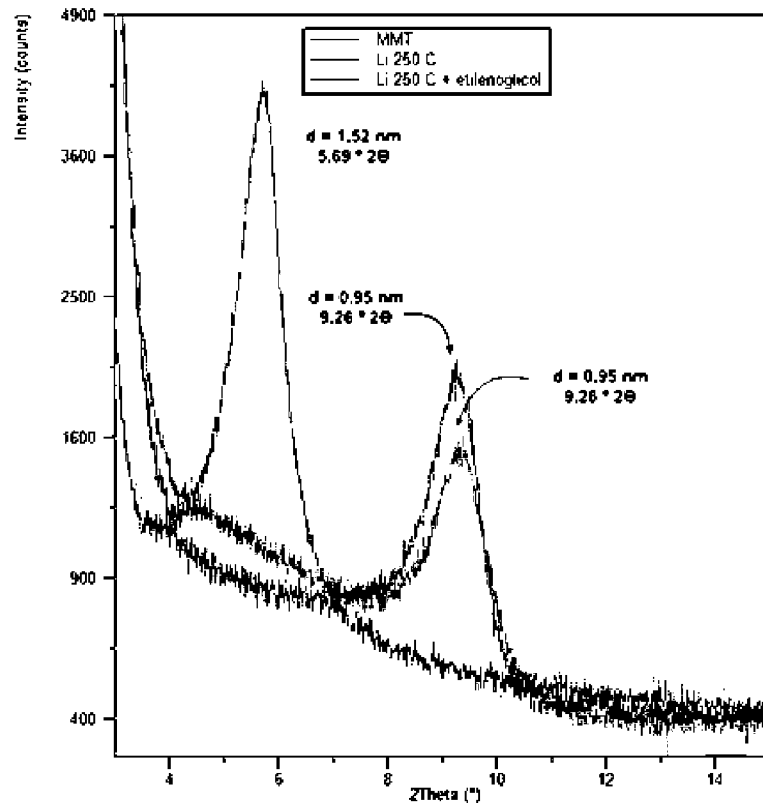


FONTE: A autora (2018).

Para comprovação de que se tratava de montmorilonita e não outro mineral dioctaedral (beidelita e nontronita) ou trioctaedral (saponita, hectorita e sauconita) do grupo das esmectitas efetuou-se o teste de GREENE-KELLY (1953). O d(001) da MMT natural reduziu de 1,52 nm para 0,95 nm (FIGURA 6) quando saturada com Li<sup>+</sup> e esta distância permaneceu inalterada após a solvatação com etilenoglicol, ou seja, o mineral perdeu sua capacidade de expansão. A entrada de Li<sup>+</sup> na lâmina octaedral só é possível nas esmectitas dioctaedrais. Quando a substituição isomórfica ocorre na lâmina dioctaedral (montmorilonita) o Li<sup>+</sup> neutraliza o excesso de cargas negativas e o mineral não é mais expandido com a saturação com etilenoglicol (AZEVEDO; KÄMPF; BOHNEN, 1996). O teste de Greene-Kelly também mostrou-se eficiente na diferenciação das esmectitas dioctaedrais analisadas por Azevedo; Kämpf; Bohnen (1996) e Melo; Mattos; Lima (2009).



FIGURA 6 – DIFRATOGRAMAS DE RAIO X DO TESTE DE GREENE KELLY REALIZADO EM MONTMORILONITA NATURAL.



FONTE: A autora (2018).

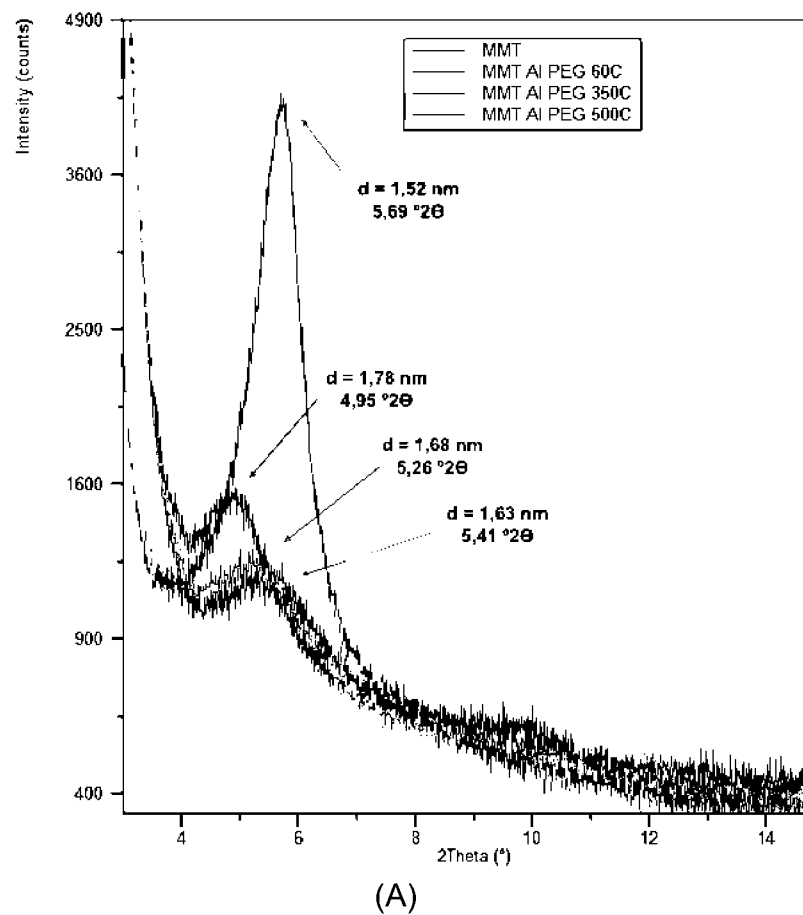
### 2.5.3 ESTABILIDADE DOS POLÍMEROS DE AL-HIDRÓXI NAS AMOSTRAS PILARIZADAS

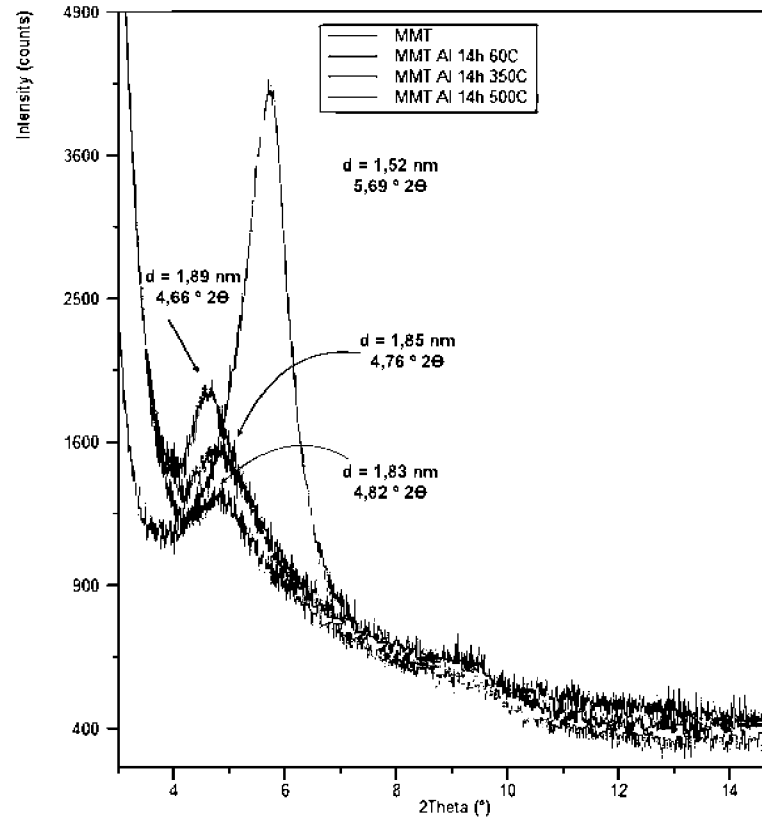
Os diferentes procedimentos de pilarização (MMT AIPEG, MMT AI14h e MMT AI0h) foram testados quanto a resistência dos pilares à temperatura crescentes: 60 °C, 350 °C e 500 °C. Os três métodos de pilarização produziram polímeros de Al-hidróxi estáveis, pois não foram destruídos totalmente com o aquecimento das amostras (FIGURA 7). Para estimar a percentagem de destruição dos pilares de Al-hidróxi com o aumento da temperatura, dividiu-se o  $d(001)$  após 500 °C pelo  $d(001)$  a 60 °C (temperatura de aquecimento indicadas pelos métodos para concluir a pilarização) nos três tratamentos, obtendo as seguintes reduções nos valores do  $d(001)$ : AIPEG – 8,4 %; AI14h – 3,2 %; AI0h – 2,2 %. Considerando a relação direta de redução do  $d(001)$  com estabilidade dos Al-hidróxi, pode-se concluir que o protocolo usando PEG produziu pilares menos estáveis. Embora a AIPEG seja a

amostra com maior variação, o espaçamento a 500 °C ainda é maior do que no mineral natural seco em estufa a 60 °C.

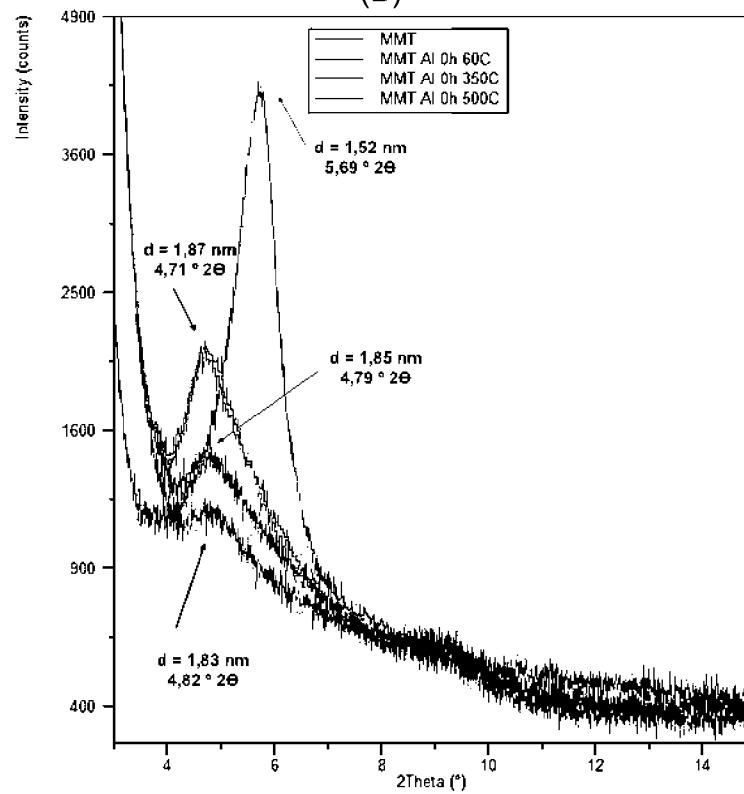
Romero-Pérez et al. (2012) e Roca Jalil et al. (2014), utilizando o mesmo procedimento convencional Al14h aplicado no presente trabalho, obtiveram resultados similares de d(001) (variação de 1,80 a 1,85 nm).

FIGURA 7 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES AMOSTRAS ANALISADAS NAS TEMPERATURAS DE 60 °C, 350 °C E 500 °C.





(B)



(C)

LEGENDA: Difratogramas de raio X resultantes das diferentes temperaturas testadas nas amostras pilarizadas comparadas a amostra natural de montmorilonita. A) amostra AIPEG; B) amostra Al14h; C) amostra Al0h.

FONTE: A autora (2018).

Considerando que o preenchimento no eixo Z com Al-hidróxi se relacionaram positivamente com o espaçamento basal do mineral funcionalizado, pode-se estabelecer, com base nos valores de  $d(001)$  a 60 °C (FIGURA 7), a seguinte sequência decrescente de tamanho dos pilares nessa direção: Al14h = Al0h ( $d(001)$  1,89 e 1,87 nm) > AIPEG ( $d(001)$  1,78 nm). O emprego de um método mais brando de pilarização, com redução da concentração dos reagentes e redução do tempo de contato da amostra com as soluções pilarizantes, não causou prejuízos na formação de Al-hidróxi, pois, a estabilidade e tamanho dos pilares do método Al0h foram similares ao método Al14h. Como conclusão, os métodos sem a utilização de catalizador PEG, independente da concentração dos reagentes e tempo de contato, produziram pilares de Al-hidróxi de maior tamanho e de maior estabilidade.

Os resultados ligeiramente inferiores do método AIPEG devem ser analisados com cautela em procedimentos de rotina, pois este método tem a vantagem de ter a execução mais fácil, mais rápida e com menor utilização de água que os métodos Al14h e Al0h.

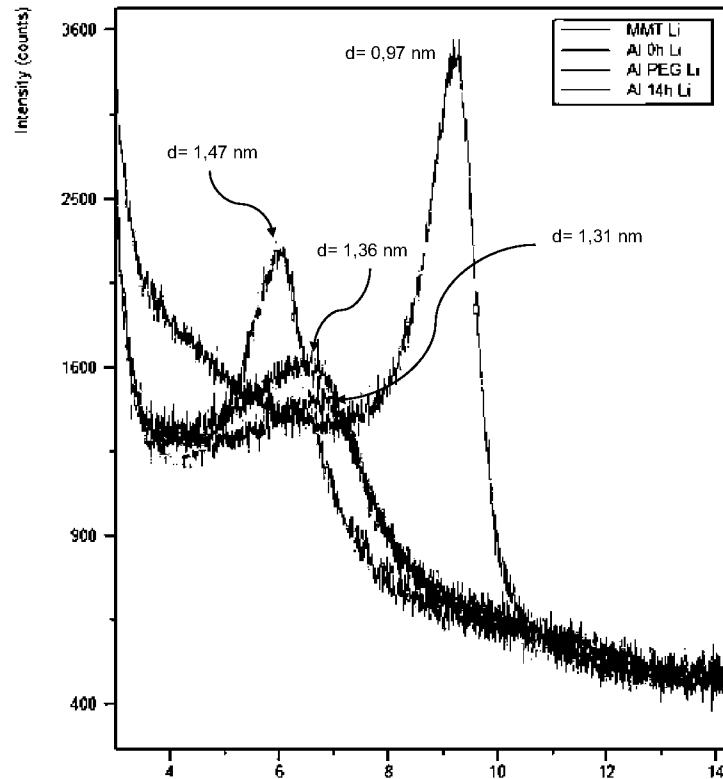
#### 2.5.3.1 Amostras pilarizadas e saturadas com Li

A amostra natural saturada com  $\text{Li}^+$  apresentou deslocamento do pico de 5,69 °2 $\theta$  para 9,05 °2 $\theta$  e conseqüente colapso da sua estrutura, tendo seu espaçamento basal reduzido de 1,52 nm para 0,97 nm (FIGURA 8). A redução da carga na camada, provocada pela fixação do  $\text{Li}^+$ , seguida de aquecimento, reduz a expansividade do mineral (MELO; MATTOS; LIMA, 2009). Este processo de transformação e pilarização representa uma modificação na composição e na estrutura cristalina do mineral, comprometendo sua capacidade de expansão e produzindo mudanças no espectro do Si e Al (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2013).

As amostras pilarizadas com Al-hidróxi mantiveram-se estáveis mesmo após aquecimento a 250 °C, com redução do espaçamento basal, porém sem fechamento da entrecamada (FIGURA 8). A ausência dos pilares teria provocado o colapso da estrutura resultante da neutralização das cargas. As amostras obtidas pelo método convencional, Al14h e Al0h, e saturadas com Li apresentaram espaçamento de 1,36 nm e 1,31 nm, enquanto que a amostra AIPEG Li teve o  $d(001)$  igual a 1,47 nm. O pico de AIPEG apresentou maior simetria e maior intensidade que os anteriores, demonstrando maior cristalinidade do mineral submetido a este tratamento. Gao et al.

(2014) também fizeram esta observação ao comparar os métodos de pilarização convencional e utilizando PEG.

FIGURA 8 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X COMPARATIVO ENTRE AMOSTRA NATURAL E AMOSTRAS PILARIZADAS E SATURADAS COM Li<sup>+</sup>.



FONTE: A autora (2018).

#### 2.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

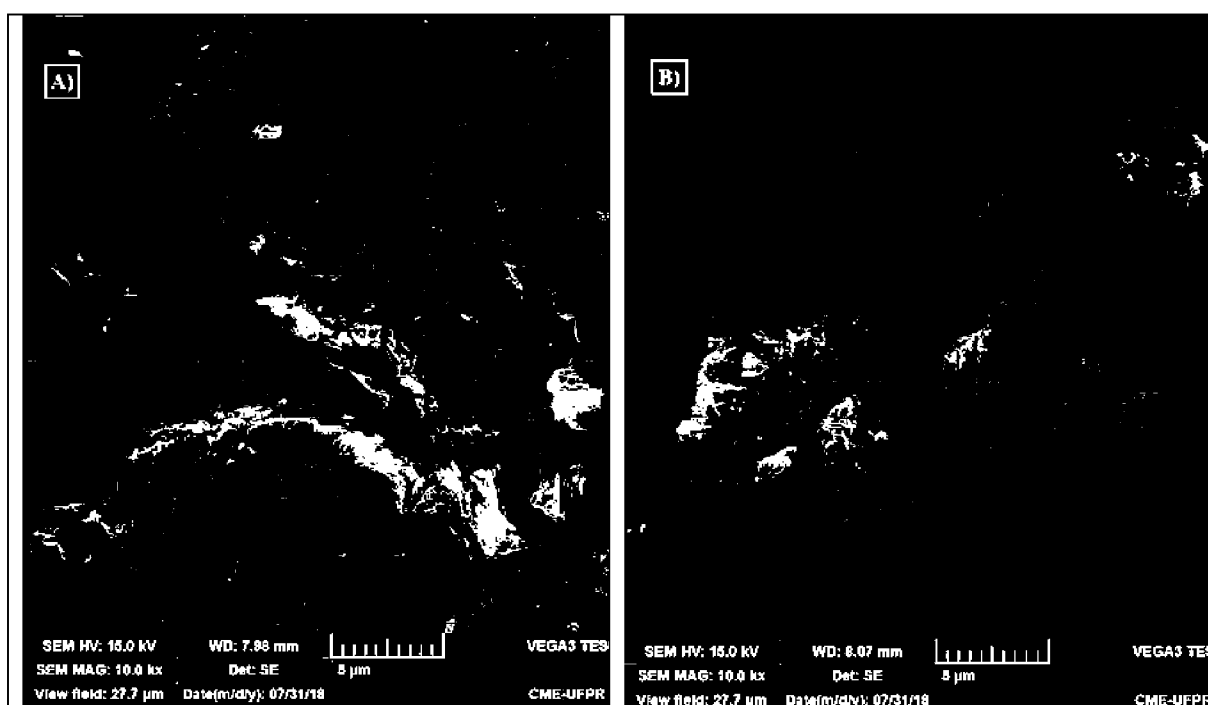
Como exemplo da morfologia dos cristais são apresentadas as micrografias das amostras MMT natural (FIGURA 9A) e MMT pilarizada e saturada com Li (Al0h Li) (FIGURA 9B).

Na MMT sem pilares de Al apresentou partículas mais homogêneas e com tamanho maior. Pode-se identificar muitas partículas com tamanho em torno de 5  $\mu\text{m}$ , o que é compatível com o predomínio da fração silte na análise granulométrica da amostra MMT natural.

Os processos de pilarização e saturação com Li causaram uma fragmentação das partículas, reduzindo o tamanho dos cristais. Bieseki *et al.* (2013) observaram a mesma tendência em estudo com montmorilonita intercalada com sais orgânicos. As

amostras foram submetidas a várias etapas de agitação e centrifugação nesses tratamentos. Contudo, o que mais deve ter contribuído para essa redução de tamanho foi o maior número de vezes em que as amostras pilarizadas e saturadas com Li foram secas em estufa e moídas em almofariz para serem peneiradas a 0,20 mm. A caulinita padrão de baixa cristalinidade da Geórgia (padrão KGa - 2) foi estudada em condições naturais e após intensa moagem da amostra por González Jesús et al. (2000). A caulinita natural consistiu de cristais pseudo-hexagonais, com tamanho médio de 0,20 a 0,40  $\mu\text{m}$ , com cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  de espessura. As observações em microscopia eletrônica de transmissão indicaram que a caulinita moída apresentava formas mais arredondadas, com menor tamanho médio ( $< 0,10 \mu\text{m}$ ).

FIGURA 9 – MICROGRAFIAS OBTIDAS COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DE AMOSTRA DE MMT NATURAL (A) E DE AMOSTRA DE Al0h Li (B).



FONTE: A autora (2018).

### 2.5.5 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)

A análise de EDS mostrou o aumento do teor de alumínio nas amostras pilarizadas, pilarizadas e saturadas com Li, em detrimento da redução proporcional do teor de silício (TABELA 1). O mesmo comportamento foi observado por Bertella; Pergher (2015). Os valores das relações Si/Al foram consideravelmente inferiores nas

amostras pilarizadas em relação à MMT natural. A relação Si/Al igual (1,81) para as amostras Al14h e Al0h indica pilarizações equivalentes por esses dois métodos.

O teor máximo de  $Fe^{3+}$  nos minerais dos diferentes tratamentos foi de 3,9 % (m/m). Outros autores também observaram a presença de formas estruturais de Fe em minerais filossilicatados secundários. Utilizando diferentes técnicas, Fysh; Cashion; Clark (1983); Herbillon et al. (1976); Mendelovici; Yariv; Villalba (1979) relataram a presença de  $Fe^{3+}$  na lâmina octaédrica da caulinita em substituição ao  $Al^{3+}$ . Melo et al. (2001) encontraram teores de  $Fe_2O_3$  (com extração com solução de NaOH 5,0 mol L<sup>-1</sup> fervente) variando de 10,9 a 28,9 g kg<sup>-1</sup> para a caulinita da fração argila de diferentes classes de solos do Brasil. Como são cátions com a mesma carga, a troca de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  não gera excedente de cargas nas lâminas.

O Li não pode ser detectado nas amostras saturadas com esse elemento pois apresentada baixa energia da radiação K $\alpha$ . O equipamento de EDS usado permite a detecção de elementos com número atômico superior ao carbono, sendo que as determinações são semi-quantitativas.

TABELA 1 – RESULTADOS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS.

Amostra	Razão Si / Al	O	Si	Al	Fe	Mg	Ca
		%					
MMT Nat	2,8	53,9	27,9	10,0	2,9	3,0	1,9
MMT Nat Li	2,9	51,7	30,6	10,7	3,9	2,9	-
AIPEG	1,6	54,5	24,6	15,9	2,7	2,3	-
AIPEG Li	1,7	53,9	25,7	14,9	3,1	2,4	-
Al14h	1,8	54,3	25,8	14,3	3,4	2,4	-
Al14h Li	2,1	54,4	26,9	12,9	3,1	2,6	-
Al0h	1,8	55,1	25,1	13,9	3,2	2,5	-
Al0h Li	2,1	53,3	27,8	13,0	3,3	2,6	-

FONTE: A autora (2018).

Foi estimada a fórmula da MMT natural com base nos cálculos propostos por Hetzel; Doner (1993). Para tal, foi usada a fórmula mínima teórica da montmorilonita (MOORE; REYNOLDS JR, 1997) e os teores dos elementos (% em m/m) determinados por EDS (TABELA 1).

Os seguintes passos foram seguidos:

- Fórmula mínima teórica =  $R_{0,33}^+(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$

- Total de cargas negativas na fórmula mínima =  $10(O) (2^-) + 2(OH) (2^-) = 22^-$

- Cargas positivas:

Si =  $27,9 \% \times 4^+ = 111,6^+$

Al =  $10,0 \% \times 3^+ = 30,0^+$

Fe =  $2,9 \% \times 3^+ = 8,7^+$

Mg =  $3,0 \% \times 2^+ = 6^+$

Ca =  $1,9 \% \times 2^+ = 3,8^+$

Total de cargas positivas =  $160,1^+$

- Balanço entre cargas negativas e positivas:

Para se ter a igualdade de cargas positivas e negativas, deve-se deflacionar o número de cargas positivas em  $0,1374 (22/160,1)$ .

- Números de mols de cada elemento a partir da análise química (TABELA 1):

Si =  $27,9 \% \times 0,1374 = 3,83$

Al =  $10,0 \% \times 0,1374 = 1,37$

Fe =  $2,9 \% \times 0,1374 = 0,40$

Mg =  $3,0 \% \times 0,1374 = 0,41$

Ca =  $1,9 \% \times 0,1374 = 0,26$

- Fórmula mínima real da MMT natural (por relação de raios entre os cátions e oxigênio é estabelecido as seguintes coordenações:  $Si^{4+}$  - tetraédrica;  $Al^{3+}$  - tetraédrica e octaédrica;  $Mg^{2+}$  - octaédrica;  $Fe^{3+}$  - octaédrica): O  $Ca^{2+}$  não pode participar da estrutura das camadas, pois se estabiliza apenas na coordenação cúbica.

- a) Primeiro aloca o Si na posição tetraédrica e preenche o faltante para 4 mols em  $Al^{3+}$  (substituição isomórfica com geração de 0,18 mols de cargas negativas por fórmula)  $Si_{3,82}Al_{0,18}O_{10}(OH)_2$ ;
- b) Aloca o restante do  $Al^{3+}$ , todo o  $Fe^{3+}$  (substituição isomórfica sem geração de cargas) e preenche o faltante para 2 mols com  $Mg^{2+}$  na lâmina octaédrica



(substituição isomórfica com geração de 0,41 mols de carga negativa por fórmula)  $(Al_{1,19}Fe_{0,40}Mg_{0,4})Si_{3,82}Al_{0,18}O_{10}(OH)_2$ ;

- c) Somatório de cargas negativas em decorrência das substituições isomórficas nas lâminas tetraédricas e octaédricas ( $0,18^- + 0,41^- = 0,59^-$  mols  $\sim 0,6^-$  mols de cargas negativas ou CTC por unidade de fórmula);
- d) Como consumiu todo  $Mg^{2+}$ , aloca todo o  $Ca^{2+}$  nas entrecamadas do mineral (adsorção não específica). Com isso, o  $Ca^{2+}$  irá neutralizar toda a CTC das lâminas octaédricas e tetraédricas:  $Ca^{2+} = 0,3$  mols  $\times 2^+ = 0,6^+$ , que equivale a  $0,6^-$  das substituições isomórficas  $(Ca_{0,3}(Al_{1,19}Fe_{0,40}Mg_{0,4})Si_{3,82}Al_{0,18}O_{10}(OH)_2)$ .

Como conclusão, a substituição isomórfica na MMT natural que gerou cargas negativas foi de 4,5%  $[(0,18/4) \times 100]$  na lâmina tetraédrica e 20,5%  $[(0,41/2) \times 100]$  na lâmina octaédrica, com a formação de 0,6 mols de cargas negativas ou CTC por unidade de fórmula. Com relação ao total de cargas negativas por unidade de fórmula (0,6), a contribuição da substituição isomórfica nas lâminas octaédricas e tetraédricas foi de 70%  $[(0,41/0,6) \times 100]$  e 30%  $[(0,18/0,6) \times 100]$ , respectivamente.

Seguindo os procedimentos de Alleoni et al. (2009) para passar a CTC por unidade de fórmula para CTC por kg do mineral, tem-se:

- a) levando em consideração as massas molares e a quantidade de mols de cada elemento:

Si =  $3,82 \times 28,1$  g = 107,3 g; Al =  $1,37 \times 27$  g = 37,0 g; Fe =  $0,4 \times 56$  g = 22,4 g; Mg =  $0,41 \times 24$  g = 9,8 g; O =  $20 \times 16$  g = 320 g; OH =  $4 \times 17$  g = 68 g.

Com isso, a massa molar total é 564,5 g. É possível fazer uma regra de três para calcular a CTC da MMT natural:

$564,5$  g  $\rightarrow$  0,6 carga (-) ou eq. carga (-)

$100,0$  g  $\rightarrow$  x

Então,  $x = 0,1063$  equivalente de carga (-) por 100 g ou 106,3 meq  $100$  g $^{-1}$ .

Considerando-se o fator de conversão de meq  $100 \text{ g}^{-1}$  para  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , a CTC da MMT natural, proveniente somente de substituições isomórficas, é igual a  $106,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ .

### 2.5.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE)

Os resultados das análises do presente trabalho mostraram que a área superficial da MMT natural foi de aproximadamente  $69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Para esta amostra esperava-se uma área superficial entre  $600$  e  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). A maior proporção das partículas do mineral na fração silte ( $68,7\%$ ) explica a menor área superficial, pois as partículas de maior tamanho apresentam menor área superficial específica.

Dados semelhantes foram encontrados pelos autores Romero-Pérez et al. (2012) e Roca Jalil et al. (2014), que encontraram ASE de  $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , pelo método BET, para a amostra MMT natural. No trabalho desenvolvido por Bertella; Pergher (2015) a área superficial encontrada em bentonita, a qual é composta principalmente por montmorilonita, foi de  $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Outros autores encontraram valores de ASE ainda menores para montmorilonitas naturais: Guerra et al. (2006)  $44,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e Gao et al. (2014)  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

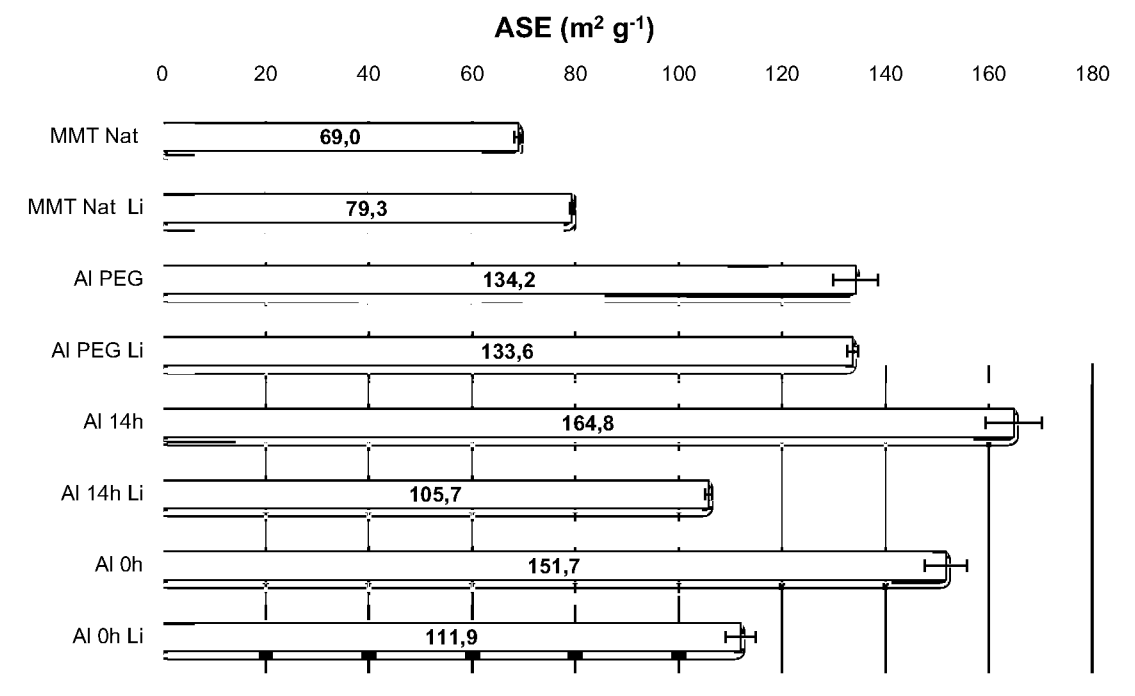
A pilarização com Al-hidróxi provocou um aumento significativo da ASE, independentemente do método de pilarização. Outros autores encontraram comportamento semelhante de aumento da ASE com a pilarização pelo método Al14h em relação a amostra natural: Guerra et al. (2006)  $129$  a  $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; Romero-Pérez et al. (2012) e Roca Jalil et al. (2014)  $184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Isso pode ser explicado pelo fato de os pilares produzirem o aumento do espaçamento basal (FIGURA 10). A área de contato torna-se maior na entrecamada, pois, as superfícies dos polímeros de alumínio também correspondem a área superficial interna. A área interna bloqueada pelos polímeros nas lâminas tetraédricas é menor que o aumento das áreas internas da superfície lateral dos pilares (ilhas de Al-hidróxi). Contudo, outro fator importante foi a redução do tamanho dos cristais durante a moagem das amostras pilarizadas e saturadas com Li (FIGURA 9).

A área superficial específica, determinada pelo método BET foi maior para as amostras Al14h ( $164,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e Al0h ( $151,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) em relação ao método AIPEG ( $134,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), considerando o desvio padrão das triplicatas. Por outro lado, não houve

diferença significativa na ASE pelos métodos 14 h e 0h. Esse comportamento sugere que o volume total de pilares foi equivalente entre esses dois métodos, concordando com as mesmas relações Si/Al (1,81 – TABELA 1) na análise microquímica dos minerais pilarizados produzidos por esses dois métodos. Esse dado é mais um argumento para a substituição do método 14h pelo método 0h, sem prejuízos na pilarização; dados anteriores já tinham mostrado que os pilares obtidos pelo método 0h apresentam tamanho no eixo Z e estabilidade similares aos produzidos pelo método 14h.

As amostras pilarizadas e saturadas com Li apresentaram ligeira redução da ASE quando comparadas com suas equivalentes sem Li (FIGURA 10). Na amostra AIPEG não houve diferença significativa entre a ASE da amostra pilarizada e a pilarizada saturada com Li. Ainda que uma redução tenha sido observada, a amostra AI14h Li apresentou 53 % de aumento e a AI0h Li teve 62 % de aumento em relação a MMT natural.

FIGURA 10 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE AMOSTRA DE MONTMORILONITA NATURAL, PILARIZADAS E SATURADAS COM LÍTIUO.



FONTE: A autora (2018).

### 2.5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

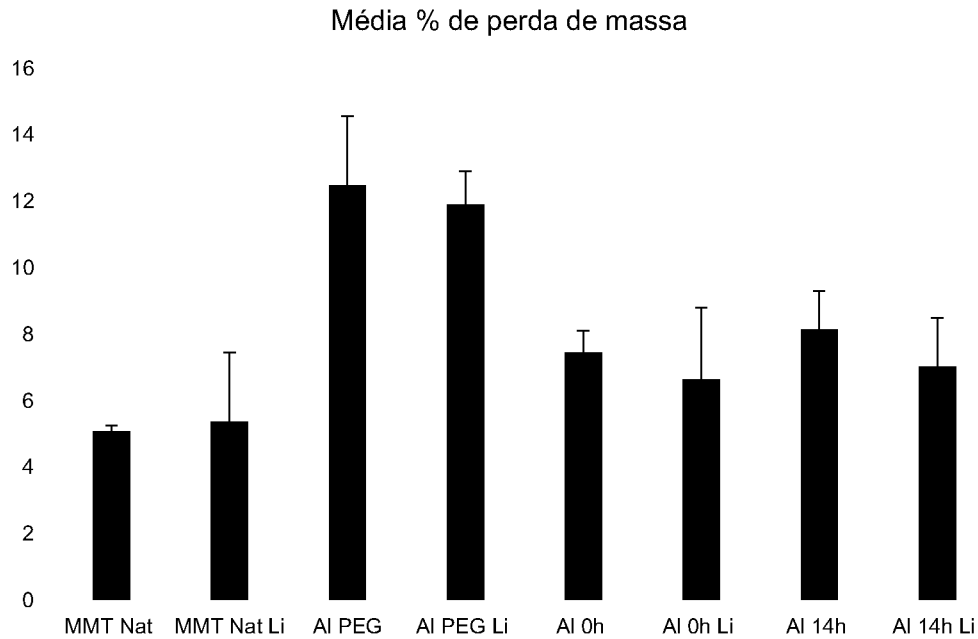
A análise termogravimétrica é útil para avaliar as etapas de desidroxilação e decomposição do mineral. A perda de massa foi calculada em duas etapas. A primeira, até 150 °C, está relacionada à perda de massa de água nos poros e adsorvida pelos cátions interlamelares das amostras (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Para as amostras pilarizadas, esta perda de massa inicial também inclui a água associada aos oligocátions dos Al-hidróxi (ROCA JALIL et al., 2014). A amostra natural perdeu na primeira faixa de temperatura, 19 % da massa, correspondendo a maior perda do conjunto de amostras.

Na segunda etapa, de 150 °C a 950 °C (FIGURA 11), as amostras pilarizadas perderam mais massa que o mineral natural, devido à perda de água de desidroxilação dos Al-hidróxi (BERGAYA; AOUAD; MANDALIA, 2006).

Na amostra natural, o pico da segunda perda de massa foi obtido na temperatura de aproximadamente 647 °C, que corresponde a eliminação das hidroxilas estruturais na forma de vapor de água. Nas amostras pilarizadas e saturadas com Li, dois picos endotérmicos foram obtidos, na faixa de temperatura de 340 a 430 °C. Por volta de 500 °C, os oligocátions de alumínio (Al-hidróxi) levam à formação de óxido de alumínio nas entrecamadas, permitindo a fixação dos pilares (ROCA JALIL et al., 2014).

Aparentemente, os polímeros de Al-hidróxi do tratamento de pilarização PEG apresentam mais hidroxilas, pois, nessas amostras, a perda de massa entre 150 e 950 °C foi significativamente superior em relação aos demais tratamentos de pilarização (FIGURA 11). Novamente, as adaptações ao método de pilarização Al14h não indicam diferenças na formação de água estrutural (hidroxilas) na MMT, pois houve perda de massa entre 6% e 8% para os tratamentos Al14h e Al0h.

FIGURA 11 – PERDA DE MASSA MÉDIA DAS AMOSTRAS NATURAL, PILARIZADAS E SATURADAS ENTRE 150 °C E 950 °C.



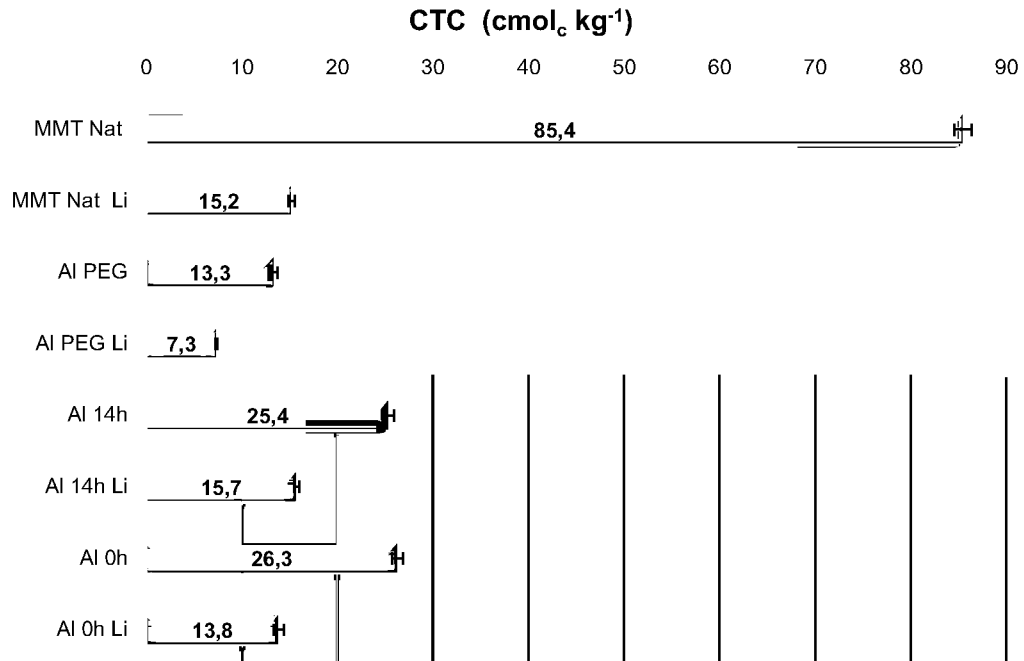
FONTE: A autora (2018).

### 2.5.8 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

A CTC obtida na MMT natural foi de  $85 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (FIGURA 12), inferior aos valores reportados na literatura (em torno de  $100 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009) e ao valor teórico calculado ( $106,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Os dados de análise microquímica permitiram melhor entendimento dessa diferença (item 2.5.5).

Como a CTC determinada pelo método direto de saturação de  $\text{Mg}^{2+}$  e troca por  $\text{Ba}^{2+}$  foi de  $85 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  e chegou-se à conclusão com os tratamentos com K, Mg, etilenoglicol e aquecimento que não se trata de MMT pura, mas sim de um mineral interestratificado montmorilonita com camadas de clorita ou camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi, as ilhas de Al-hidróxi neutralizaram cerca de  $21 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , ou seja, 20% da CTC original teórica do mineral. Um dos principais agentes de pilarização é o policátion  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  (AZEVEDO et al., 2012; LEITE et al., 2000). O composto é chamado de  $\text{Al}_{13}$  ou íon de Keggin, que consiste de 12 alumínio octaédricos, organizados em quatro grupos de três octaedros em volta de um tetraedro central  $\text{AlO}_4$  (MATTHES; KAHR, 2000). Portanto, cada pilar estabilizado, em tese, bloqueia sete cargas negativas provenientes das substituições isomórficas.

FIGURA 12 – RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC).



FONTE: A autora (2018).

Não houve neutralização total das cargas negativas resultantes de substituição isomórfica na MMT natural pela saturação com Li (FIGURA 12). Uma vez que a MMT apresenta em torno de 5% de cargas variáveis ou dependentes de pH (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009), era de se esperar que a MMT natural saturada com Li apresentasse apenas em torno de 5 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de CTC e não 15 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Como o pH de todas as amostras foi corrigido para 6, a expectativa da CTC em torno de 5 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> seria pela desprotonação total dos grupos silanol (-SiOH) e pequena parte dos grupos aluminol (-AlOH) das bordas dos minerais. Esse excedente de CTC na amostra MMT Nat Li (10 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) é decorrência da substituição isomórfica também na lâmina tetraédrica, que não é neutralizada pela saturação com Li. A alocação dos teores de elementos da análise por EDS (TABELA 1) na fórmula mínima teórica da MMT mostrou que 30% da CTC da MMT foi proveniente de substituição isomórfica na lâmina tetraédrica. Com a saturação com Li, a lâmina dioctaédrica fica sequencialmente com dois átomos de Al<sup>3+</sup> e um átomo de Li<sup>+</sup> para cada três posições octaédricas (VOLZONE, 1991), mas na lâmina tetraédrica não há posições vazias para a entrada do Li<sup>+</sup> e as cargas negativas pela substituição isomórfica de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> não são neutralizadas.

Dentre as amostras pilarizadas e saturadas com Li, a AIPEG Li foi a que apresentou a menor CTC e a maior ASE. Os valores de CTC das amostras pilarizadas pelos métodos AI14h e AI0h são próximos devido à similaridade de preenchimento com Al-hidróxi nas entrecamadas da MMT.

## 2.6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é indicativo que a amostra comercial adquirida como montmorilonita padrão é na verdade montmorilonita interestratificada com camadas de clorita ou camadas com alto grau de preenchimento com Al-hidróxi. Esses pilares naturais do mineral interestratificado causou uma redução expressiva da CTC da amostra. A formação de CTC permanente, decorrente de substituição isomórfica, não ocorreu apenas na lâmina octaédrica, diferindo do modelo teórico para diferenciar montmorilonita de beidelita e nontronita. Do total de cargas permanentes, 70% ocorreu pela substituição de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  e 30% pela substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ . Mesmo apresentando cargas permanentes na lâmina tetraédrica, a saturação da amostra com Li foi eficiente para tornar o mineral não expansivo.

O emprego de um método mais brando de pilarização, com redução da concentração dos reagentes e redução do tempo de contato da amostra com as soluções pilarizantes, não causou prejuízos na formação de Al-hidróxi, pois, a estabilidade, tamanho no eixo Z e teor de Al dos pilares do método AI0h foram similares ao método AI14h. O protocolo usando o catalizador PEG produziu pilares menos estáveis.

A pilarização com Al-hidróxi provocou um aumento significativo da área superficial específica das amostras, independentemente do método de pilarização, pelo aumento da área interna pela contabilização do entorno dos pilares e pela redução do tamanho dos cristais pelo maior número de vezes de moagem das amostras pilarizadas em relação à montmorilonita natural.

## 2.7 REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated

vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1612–1619, 2005a.

ALLEONI, L. R. F. et al. Química dos Solos Altamente Intemperizados. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

ARAUJO, I. C. L. et al. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1312–1317, 2012.

ÁVILA, L. G. DE et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1727–1733, 2009.

AZEVEDO, A. C.; KÄMPF, N.; BOHNEN, H. Alterações na dinâmica evolutiva de Latossolo Bruno pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 191–198, 1996.

AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmeclitas, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 381–426.

AZEVEDO, A. C. DE et al. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamadas em solos: estado atual do conhecimento e perspectivas de pesquisa. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 3, p. 236–243, 2012.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared Clays and Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). . **Handbook of Clay Science - Developments in Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. v. 1p. 393–421.

BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. C, p. 116–123, 2015.

BIESEKI, L. et al. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 46–52, 2013.

EMBRAPA. Manual Embrapa Análise Solo 2017.pdf. In: TEIXEIRA, P. C. et al. (Eds.). . **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3ª edição ed. [s.l.] EMBRAPA, 2017. p. 453–471.

FYSH, S. A. .; CASHION, J. D.; CLARK, P. E. Mössbauer effect studies of iron in kaolin I. Structural iron. **Clays and Clay Minerals**, n. 32, p. 285–292, 1983.

GAO, Y. et al. A facile in situ pillaring method-the synthesis of Al-pillared montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 228–232, 2014.



GONZÁLEZ JESÚS, J. et al. Textural and structural transformations of kaolinites in aqueous solutions at 200°C. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5–6, p. 245–263, 2000.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. **Journal of Soil Science**, v. 4, n. 2, p. 233–237, 1953.

GUERRA, D. L. et al. Influência da razão Al / argila no processo de pilarização de esmectita. **Cerâmica**, v. 52, p. 200–206, 2006.

HERBILLON, A. J. et al. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. **Clay Minerals**, v. 11, p. 201–220, 1976.

HETZEL, F.; DONER, H. E. Some colloidal properties of beidellite: Comparison with low and high charge montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 4, p. 453–460, 1993.

KLOPROGGE, J. T. et al. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). **Applied Clay Science**, v. 20, n. 4–5, p. 157–163, 1 jan. 2002.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Identification and characterization of interstratified clay minerals with spectroscopic and other classic methods. In: FIORE, S.; CUADROS, J.; HUERTAS, F. J. (Eds.). **Interstratified Clay Minerals**. 1. ed. Bari, Italy: AIPEA Education Series, 2013. p. 89–113.

LEITE, S. Q. M. et al. Pilarização de esmectita Brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 149–154, 2000.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Expandable Phyllosilicate Reactions with Lithium on Heating. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, n. 3, p. 346–352, 1986.

MATTHES, W.; KAHR, G. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy intercalated and pillared bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 6, p. 593–602, 2000.

MELO, V. DE F.; MATTOS, J. M. S. M.; LIMA, V. C. Métodos de Concentração de minerais secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios X. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 3, p. 527–539, 2009.

MELO, V. F. et al. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1324–1333, 2001.

MELO, V. F. . et al. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as incated by a sequential extraction procedure. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 33, p. 2203–2225, 2002.

MENDELOVICI, E.; YARIV, S.; VILLALBA, R. Iron-Bearing Kaolinite in Venezuelan Laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. **Clay Minerals**, v. 14, p. 323–331, 1979.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1997.

PEDRON, F. DE A.; AZEVEDO, A. C. DE; DALMOLIN, R. S. D. Alteração mineralógica de Neossolos em uma climo-litossequência no Planalto do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 42, n. 3, p. 451–458, 2012.

PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de um argila brasileira com poliidroxications de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 777–782, 2005.

ROCA JALIL, M. E. et al. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 245–253, 2014.

ROMERO-PÉREZ, A. et al. Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. **Catalysis Today**, v. 187, n. 1, p. 88–96, 2012.

TESTONI, S. A. et al. Clay Mineralogy of Brazilian Oxisols with Shrinkage Properties. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, n. 0, p. 1–16, 2017.

UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 12, p. 2804–2814, 2008.

VOLZONE, C. Improvements in the method to differentiate montmorillonite from other smectites. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 957–959, 1991.

WITTHIG, L. D.; ALLARDICE, W. . X – Ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). . **Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods**. [s.l.] Madison, American Society of Agronomy, 1986. p. 331–362.

### 3 SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ATRAZINA EM AMOSTRAS DE MONTMORILONITA PILARIZADAS COM ALUMÍNIO E SATURADAS COM LÍTIO

#### 3.1 RESUMO

A atrazina [2-cloro-4-(N-etilamino)-6-(N-isopropilamino)-1,3,5-s-triazina] é um herbicida, da classe das triazinas, mundialmente utilizado para controlar folhas largas e ervas daninhas gramíneas. Devido a sua ampla utilização em culturas de milho, sorgo, cana de açúcar, trigo e arroz, a atrazina (AT) é considerada um importante contaminante ambiental. O mecanismo de remoção da atrazina dos meios contaminados é muito incipiente, sendo objeto de investigação na atualidade. Os minerais 2:1 secundários pilarizados como a montmorilonita apresentam propriedades interessantes quando aplicados como adsorventes devido ao seu excelente desempenho e baixo custo. De acordo com estudos recentes, a máxima sorção da AT se daria em minerais com maior área superficial específica e com menor densidade de cargas elétricas superficiais. Portanto, espera-se maior sorção de AT em montmorilonitas pilarizadas e saturadas com  $\text{Li}^+$ . O  $\text{Li}^+$  neutraliza as cargas permanentes da lâmina octaédrica e os pilares impedem o colapso das camadas e garante o acesso da AT na região das entrecamadas da montmorilonita. O presente estudo demonstrou que as amostras de montmorilonita pilarizadas com alumínio e neutralizadas com lítio são boas sorventes para o herbicida atrazina em meio aquoso. Comparações entre a amostra natural e a amostra natural saturada com lítio comprovam um aumento significativo da massa de atrazina sorvida por grama de mineral ( $Q_e$ ), indicando que a redução da CTC aumenta a sorção do pesticida de forma quase irreversível, já que não foi observado um processo significativo de dessorção do herbicida. A amostra AI14h Li apresentou valor ligeiramente superior de massa de atrazina sorvida por massa de mineral. A amostra que dessorveu menor massa foi a AIPEG Li, sendo também a amostra que apresentou menor valor de CTC. Os resultados sugerem uma adequada correlação entre a redução das cargas negativas permanentes do mineral e o aumento da capacidade de sorção e retenção do herbicida. Após análise dos resultados, em ordem de aumento de sorção pode-se considerar: MMT natural < MMT pilarizadas com Al < MMT natural saturada com Li < MMT pilarizadas com Al e saturadas com Li.

Palavras-chave: Sorção. Dessorção. Atrazina. Montmorilonita. Pilarização

### 3.2 ABSTRACT

Atrazine [2-chloro-4- (N-ethylamino) -6- (N-isopropylamino) -1,3,5-s-triazine] is a globally used herbicide to control broad leaves and grass weeds. Due to its wide use in maize, sorghum, sugar cane, wheat and rice crops, atrazine (AT) is considered an important environmental contaminant. The mechanism of removal of atrazine from contaminated areas is very incipient and is the subject of current research. Secondary 2:1 pillarized minerals such as montmorillonite exhibit interesting properties when applied as adsorbents due to their excellent performance and low cost. According to recent studies, the maximum adsorption of AT would occur in minerals with higher specific surface area and with lower density of surface electrical charges. Therefore, higher AT sorption is expected in pillarized and Li<sup>+</sup> saturated montmorillonites. Li<sup>+</sup> neutralizes the permanent loads of the octahedral layers. The pillars prevent the collapse of the layers and guarantees the access of the AT in the region of the montmorillonite interlayers. The present study demonstrated that aluminum-pillarized and lithium-neutralized montmorillonite samples are good adsorbents for the herbicide atrazine in aqueous solution. Comparisons between the natural sample and the natural sample saturated with lithium demonstrate a significant increase in the mass of atrazine sorbed per gram of mineral ( $Q_e$ ). This indicates that the reduction of CTC increases the sorption of the pesticide almost irreversibly, since it was not observed important desorption of the molecule. The sample Al14h Li presented slightly higher value of atrazine mass sorbed by mineral mass. The sample that desorbed the lowest mass was AIPEG Li, being also the sample that presented the lowest value obtained for CTC. The results suggest a relationship between the reduction of the permanent negative charges of the mineral and the increase of sorption capacity and retention of the herbicide. From these results, considering the sorption ranking, one can consider: natural MMT < MMT pillarized with Al < natural MMT saturated with Li < MMT pillarized with Al and saturated with Li.

Keywords: Sorption. Desorption. Atrazine. Montmorillonite. Pillarization.

### 3.3 INTRODUÇÃO

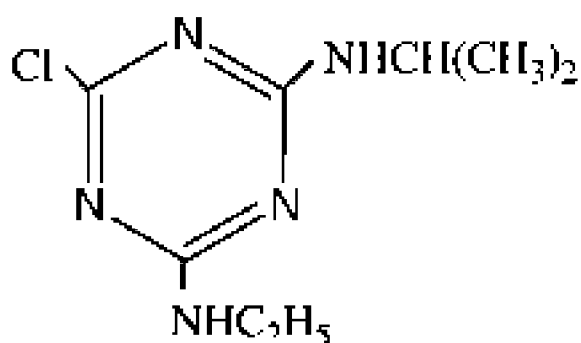
Os minerais 2:1 secundários pilarizados (como por exemplo, a montmorilonita) (SAPAG; MENDIOROZ, 2001) têm sido alvo de estudos recentes, atuando como adsorventes, suportes e catalisadores ácidos devido ao seu excelente desempenho e baixo custo (ADAMS; MCCABE, 2006; GIL; GANDÍA; VICENTE, 2000). O processo de pilarização ocorre através da troca iônica entre íons presentes nos espaços interlamelares de uma esmectita com polihidroxicações, dando origem a uma argila intercalada (BAHAMONDE et al., 2001; CANIZARES et al., 1999). O Al constitui-se no elemento mais utilizado em processos de pilarização (QUARTARARO; MIGNARD; KASZTELAN, 2000; REYES et al., 1990; REYES et al., 1991). A formação dos pilares de Al e a introdução deste metal nos espaços interlamelares ocorre de maneira simultânea. Como resultado do processo de pilarização, observa-se o aumento da área superficial específica das argilas (PÉREZ-ZURITA et al., 2003).

O uso intensivo de produtos químicos na agricultura, especialmente herbicidas, tem sido uma séria preocupação ambiental devido ao potencial escoamento superficial e a lixiviação desses compostos através do solo, levando à contaminação das águas superficiais e subterrâneas (ABATE; MASINI, 2005b; GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001). Os herbicidas representam cerca de 50% do total de pesticidas empregados na agricultura (ABATE; MASINI, 2005b). As triazinas simétricas (s-triazinas) são amplamente utilizadas como herbicidas, com destaque para a atrazina que tem ação seletiva em solos agrícolas e aplicações florestais (ABATE; MASINI, 2005b). Devido ao grande uso da atrazina para controlar gramíneas e ervas daninhas de folhas largas em várias culturas, pesquisas intensas foram realizadas para investigar seus impactos ambientais.

A atrazina [2-cloro-4-(N-etilamino)-6-(N-isopropilamino)-1,3,5-s-triazina] é um herbicida da classe das triazinas mundialmente utilizado para controlar folhas largas e ervas daninhas gramíneas. Sua estrutura química está apresentada na FIGURA 13. Como um dos pesticidas mais usados, pode estar presente em níveis mg L<sup>-1</sup> em escoamento agrícola (TIWARI; ASTHANA; UPADHYAY, 2013). Vários autores relataram a presença de atrazina e seus produtos da degradação em águas superficiais e subterrâneas, bem como outras s-triazinas, como simazina, ametrina e propazina (RADOSEVICH; TRAINA; TUOVINEN, 1996; SCHOCKEN; SPEEDIE, 1984).

A atrazina é uma base fraca e para valores de pH inferiores a 1,7 predomina a forma protonada (molécula com carga positiva) (ABATE; MASINI, 2005a). Como o pH dos solos é superior a esse limite, a atrazina encontra-se na natureza como molécula neutra, o que impede a sua interação com a CTC ou CTA dos coloides do solo (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Com isso, predomina as interações hidrofóbicas, ligações de *Van der Waals* e ligações de H entre a atrazina e os coloides do solo (OLIVEIRA JR; REGITANO, 2009). A máxima adsorção da AT seria em minerais com maior área superficial específica, contudo, com menor densidade de cargas elétricas superficiais (MARTINS et al., 2018). Tomando essa premissa, espera-se maior sorção de AT em montmorilonitas pilarizadas e saturadas com  $\text{Li}^+$ . O  $\text{Li}^+$  neutraliza as cargas permanentes da lâmina octaédrica e os pilares impedem o colapso das camadas e garantem o acesso da AT na região das entrecamadas da montmorilonita.

FIGURA 13 – ESTRUTURA QUÍMICA DA ATRAZINA



FONTE: (TIWARI; ASTHANA; UPADHYAY, 2013)

A atrazina é, portanto, considerada um importante contaminante ambiental com potenciais efeitos carcinogênicos de s-triazinas. Problemas significativos ainda são encontrados no gerenciamento prático dos ambientes contaminados com atrazina (solos e águas). Um processo de remoção eficiente deste contaminante é atualmente inexistente, motivando o estudo e investigação dos mecanismos que governam a remoção da atrazina dos meios contaminados. Portanto, há uma necessidade evidente de se desenvolver pesquisas para técnicas mais eficientes e práticas de remoção da atrazina de águas contaminadas (MUDHOO; GARG, 2011).

A sorção e dessorção são processos importantes que influenciam o transporte, a transformação e a biodisponibilidade da atrazina e de outros poluentes em solos.

O termo adsorção é geralmente empregado quando o mecanismo de retenção em uma superfície não é claramente definido, abrangendo tanto processos físicos como químicos (SPARKS, 2003). A partir de uma solução aquosa, o mecanismo de adsorção em fase sólida pode ser entendido como uma reação reversível, alcançando o estado de equilíbrio final entre a concentração da substância sorvida em duas fases (DELLE SITE, 2001). Este mecanismo pode ser representado por modelos matemáticos, conhecidos como isotermas de adsorção. Dentre as isotermas mais utilizadas, pode-se citar Langmuir, Freundlich e SIPS (modelo misto entre Langmuir, Freundlich) (DOS SANTOS et al., 2015). As isotermas de adsorção relacionam a massa da substância sorvida (sorvato) pelo sólido (sorvente) e a concentração da substância na solução de equilíbrio (DELLE SITE, 2001; MARTINS et al., 2018; SPARKS, 2003).

As interações físicas ou químicas que dão origem a sorção de pesticidas não iônicos (como a atrazina) podem ser identificadas como ligação de hidrogênio, interação de *Van der Waals* e partição hidrofóbica (EL BAKOURI et al., 2010; SPARKS, 2003; VISCHETTI et al., 2010). As características do solo e do pesticida são determinantes do tipo de ligação que pode vir a ocorrer (MARTINS et al., 2018).

As técnicas para determinação da atrazina são comumente realizadas por cromatografia a líquido. Entretanto, como técnica alternativa, no presente estudo foi empregada espectrofotometria por absorção molecular na região do visível (Vis), que é uma ferramenta útil e de baixo custo para análise quantitativa (SKOOG et al., 2009). Diversos estudos relatados na literatura utilizaram a espectroscopia na região do visível para a determinação de atrazina em diferentes matrizes (SHAH; RASUL JAN; ARA, 2008); (TAMRAKAR et al., 2009); (SHAH et al., 2012); (TIWARI; ASTHANA; UPADHYAY, 2013)

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo avaliar a sorção e dessorção do herbicida atrazina em amostras de montmorilonita natural e funcionalizada através da pilarização com Al e saturadas com Li.

### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1 AMOSTRAS DE MONTMORILONITA INTERESTRATIFICADAS COM CAMADAS DE CLORITA OU CAMADAS COM ALTO GRAU DE PREENCHIMENTO COM AL-HIDRÓXI

Mesmo não se tratando de amostra padrão de montmorilonita pura, nesse capítulo, a exemplo do anterior, a nomenclatura será simplificada para MMT natural.

A preparação das amostras já foi descrita no capítulo 1: montmorilonita natural, montmorilonita natural saturada com Li, montmorilonita pilarizada PEG, montmorilonita pilarizada PEG saturada com Li, montmorilonita pilarizada Al14h, montmorilonita pilarizada Al14h saturada com Li, montmorilonita pilarizada Al0h e montmorilonita pilarizada Al0h saturada com Li.

#### 3.4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

A vidraria empregada foi previamente lavada com solução do detergente Extran 3 % (v/v), descontaminada em solução de HCl 4% (v/v) por quatro horas, enxaguada com água deionizada e com água ultrapura e seca antes do uso.

Foram preparadas as seguintes soluções:

- a) Solução padrão de atrazina (Sigma, grau de pureza de 98,9 %) – preparada em metanol, na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> e mantida em congelador a -18 °C. Esta foi utilizada para o preparo de uma solução intermediária na concentração 100 mg L<sup>-1</sup>, por diluição em água ultrapura. A solução intermediária foi empregada para o preparo de todas as demais soluções (1,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 13,0; 16,0; 20,0; 24,0 e 30,0 mg L<sup>-1</sup>). Estas soluções foram mantidas em geladeira a 4 °C;
- b) Solução de piridina (Quimibrás, grau de pureza 99 %) – preparada pela mistura de 18,0 mL de piridina, 12,0 mL de água ultrapura e 3,0 mL de ácido clorídrico 37 %;
- c) Solução de ácido sulfanílico (AS) (Merck, grau cromatográfico) – preparado em ácido clorídrico 2,0 mol L<sup>-1</sup>, na concentração de 10,0 g L<sup>-1</sup>.



### 3.4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO APARENTE ENTRE MONTMORILONITA E ATRAZINA

#### 3.4.3.1 Obtenção dos extratos

As amostras de MMT, nas oito diferentes formas, foram pesadas em balança analítica ( $\pm 25$  mg) e colocadas em tubos de centrífuga de vidro com tampa. Uma solução de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de atrazina foi preparada a partir da solução estoque de  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ . As fases sorventes foram suspensas com  $5,0 \text{ mL}$  da solução de atrazina  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  e mantidas sob agitação em intervalos de tempo de 1 h; 2 h; 4 h e 8 h para determinação do melhor tempo de contato para os demais testes de sorção. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm para separação do sobrenadante. Uma alíquota de  $3,0 \text{ mL}$  destes extratos foi coletada com micropipeta e transferida para outro tubo para determinação da concentração de atrazina na solução após o tempo de contato (item 3.4.3.2). Provas em branco foram preparadas com as amostras e adição de água ultrapura.

#### 3.4.3.2 Determinação da atrazina nos extratos

Em tubos de vidro com tampa e capacidade de  $13 \text{ mL}$  foram adicionados  $0,20 \text{ mL}$  de piridina,  $0,70 \text{ mL}$  de HCl  $1,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $3,0 \text{ mL}$  de extrato obtido de cada amostra (item 3.4.3.1). Os tubos foram fechados e levados ao aquecimento em banho maria em chapa aquecedora a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Para esta etapa foi desenvolvido um suporte para tubos, projetado e impresso em impressora 3D, colocado dentro de um béquer com água fervente (FIGURA 14).

FIGURA 14 – ETAPA DE AQUECIMENTO DOS EXTRATOS COM PIRIDINA E HCl.



FONTE: A autora (2018).

Após resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL e adicionados 0,90 mL de NaOH a 5,0 mol L<sup>-1</sup> e 3,0 mL de solução de ácido sulfanílico. As soluções foram mantidas em repouso durante 5 minutos para o desenvolvimento de cor e o volume completado com água ultrapura. Esse procedimento foi adaptado dos métodos utilizados por Shah; Rasul Jan; Ara (2008); Tamrakar et al. (2009); Tiwari; Asthana; Upadhyay (2013).

Para a determinação de atrazina foi utilizado um Espectrofotômetro UV-Vis Mini 1240 – Shimadzu, no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 445 nm e utilizando cubeta de vidro. As provas em branco foram tratadas com o mesmo procedimento. As curvas analíticas para cada ensaio de tempo de contato foram preparadas com concentrações de atrazina variando de 0,10 mg L<sup>-1</sup> a 5,0 mg L<sup>-1</sup>. A temperatura ambiente durante a realização dos ensaios foi monitorada e mantida entre 17 e 19 °C.

#### 3.4.4 ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO

Após ensaios de tempo de contato, os estudos de sorção e dessorção foram conduzidos, utilizando o método de adição de padrão de atrazina, sendo mantidos em contato 5 mL de solução de atrazina nas concentrações de 1,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 13,0; 16,0; 20,0; 24,0 e 30,0 mg L<sup>-1</sup>, com  $\pm$  25 mg de cada amostra.

Todas as amostras, em todas as etapas, foram analisadas em triplicata e com provas em branco. A temperatura ambiente durante a realização dos ensaios foi monitorada e mantida entre 17 e 19 °C.

As curvas analíticas preparadas para os ensaios de sorção e dessorção variaram entre 0,10 mg L<sup>-1</sup> a 30,0 mg L<sup>-1</sup>, de acordo com a concentração estudada. Cabe salientar que não foram empregadas concentrações inferiores a 0,10 mg L<sup>-1</sup> de atrazina, em decorrência do limite de quantificação (LOQ) proporcionado pela técnica espectrofotométrica. Sendo assim, o LOQ adotado foi de 0,10 mg L<sup>-1</sup>. Também não foram usadas concentrações superiores a 30 mg L<sup>-1</sup>, pois o limite de solubilidade da atrazina em água é de 33 mg L<sup>-1</sup>.

O valor máximo de sorção ( $S_{m\acute{a}x}$ ) de cada concentração inicial estudada ( $C_i$ ) foi obtido através do seguinte cálculo, conforme equação 2.

$$S_{m\acute{a}x}(\%) = \frac{((C_i - 0,10 \text{ mg L}^{-1}) \times 100)}{C_i} \quad (2)$$

Este  $S_{m\acute{a}x}$  foi utilizado para determinar o percentual de sorção máximo para cada concentração inicial. As porcentagens máximas foram utilizadas quando a concentração de leitura foi igual ou inferior a 0,10 mg L<sup>-1</sup>. Por exemplo, na concentração inicial de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de AT, o  $S_{m\acute{a}x}$  foi de 90 % (equação 2). Neste exemplo, para as amostras que apresentaram concentração em equilíbrio inferior a 0,10 mg L<sup>-1</sup>, após a sorção ou dessorção, considerou-se que o valor de 90 % e a concentração de 0,10 mg L<sup>-1</sup> foram a porcentagem mínima de sorção e a menor concentração que se pode garantir o resultado através do método utilizado.

#### 3.4.4.1 Sorção

Para o ensaio de sorção, o mesmo procedimento descrito no item 3.4.3.1 foi utilizado, variando-se as 10 concentrações iniciais de AT citadas anteriormente. O período de agitação foi determinado no ensaio de tempo de contato. Cada uma das 10 concentrações foi testada no conjunto das oito amostras. As concentrações de atrazina em equilíbrio foram determinadas em espectrofotômetro, conforme item 3.4.3.2. A massa sorvida foi então calculada para determinação da concentração sorvida.

A massa de AT sorvida por massa de mineral ( $Q_e$ ) foi calculada através do balanço de massa descrito pela equação 3

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

onde  $Q_e$  é a razão entre a massa de AT sorvida e a massa da fase sólida sorvente em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_0$  é a concentração inicial de AT em solução aquosa,  $C_e$  é a concentração em equilíbrio de AT em solução em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume (L) de solução de AT colocada em contato com a amostra e  $m$  é a massa do sorvente (g) (DOS SANTOS et al., 2015).

A eficiência de remoção da AT, em porcentagem (%), foi determinada pela equação 4

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de AT em solução aquosa,  $C_e$  é a concentração em equilíbrio de AT em solução em  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### 3.4.4.2 Dessorção

O procedimento de dessorção foi realizado após a retirada da alíquota de 3,0 mL do sobrenadante para o ensaio de sorção. Esse volume da alíquota retirada, 3,0 mL, foi repostado com água ultrapura e os frascos mantidos sob agitação por 24 horas. O restante da solução inicial de atrazina de 2 mL permaneceram no tubo. Este tempo de dessorção de 24 horas foi baseado no tempo utilizado por diversos autores, tais como, Huang et al. (2013); Martins et al. (2018); Moorman; Jayackandran; Reungsang (2001).

Após este período de 24 horas de agitação, a suspensão foi centrifugada e uma nova alíquota de 3,0 mL do sobrenadante foi coletada para determinar a concentração dessorvida de atrazina. A massa de atrazina contida nos 2,0 mL restantes, que permaneceram no frasco, após a sorção, foi calculada para cada amostra. A massa e a concentração final de AT dessorvida foram obtidas através da diferença entre a concentração obtida no processo de dessorção e a concentração remanescente calculada nos 2,0 mL após a sorção, que permaneceram no tubo durante a agitação do ensaio de dessorção.

### 3.4.4.3 Avaliação dos resultados dos estudos de sorção e dessorção

Para estimar as isotermas de adsorção de atrazina nas oito amostras de montmorilonita natural e tratadas, os modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS foram utilizados para ajustar os dados experimentais.

As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida são descritas pelas equações das isotermas dos três modelos. Os gráficos foram obtidos aplicando-se os modelos matemáticos com auxílio do software Origin 8.5 de tratamento de dados.

A isoterma de Freundlich consiste de uma equação empírica que relaciona a massa da substância sorvida em relação a massa da fase sólida e a concentração de equilíbrio em solução, de acordo com a equação 5 (MATTHES; KAHR, 2000)

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde  $Q_e$  é a razão entre a massa da substância sorvida e a massa da fase sólida sorvente em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_e$  é a concentração de AT em equilíbrio em solução em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $K_F$  (constante de Freundlich) em  $(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})$  e  $1/n$  são constantes ajustadas do modelo e se referem ao coeficiente linear e angular, respectivamente (ROCA JALIL et al., 2014).

O modelo de isoterma de Langmuir considera a adsorção em locais de superfície específicos, como uma monocamada (MATTHES; KAHR, 2000). Este modelo supõe que todos os sites são energeticamente equivalentes e que não há interação entre as moléculas adsorvidas (ROCA JALIL et al., 2014). A expressão matemática do modelo da isoterma de Langmuir é mostrada na equação 6

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

onde  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade máxima adsorvida dentro de uma monocamada de adsorvente,  $Q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima teórica de adsorção da monocamada;  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio de atrazina;  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a

constante de Langmuir relacionada à afinidade dos sítios de ligação (MATTHES; KAHR, 2000; WANG et al., 2016).

O modelo SIPS é uma combinação dos modelos proposto por Langmuir e Freundlich e considera que a superfície é homogênea (DOS SANTOS et al., 2015). A expressão matemática do modelo SIPS é mostrada na equação 7

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (7)$$

onde,  $K_{LF}$  ( $L \text{ g}^{-1}$ ) é a constante mista de Langmuir e Freundlich do modelo SIPS.

### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

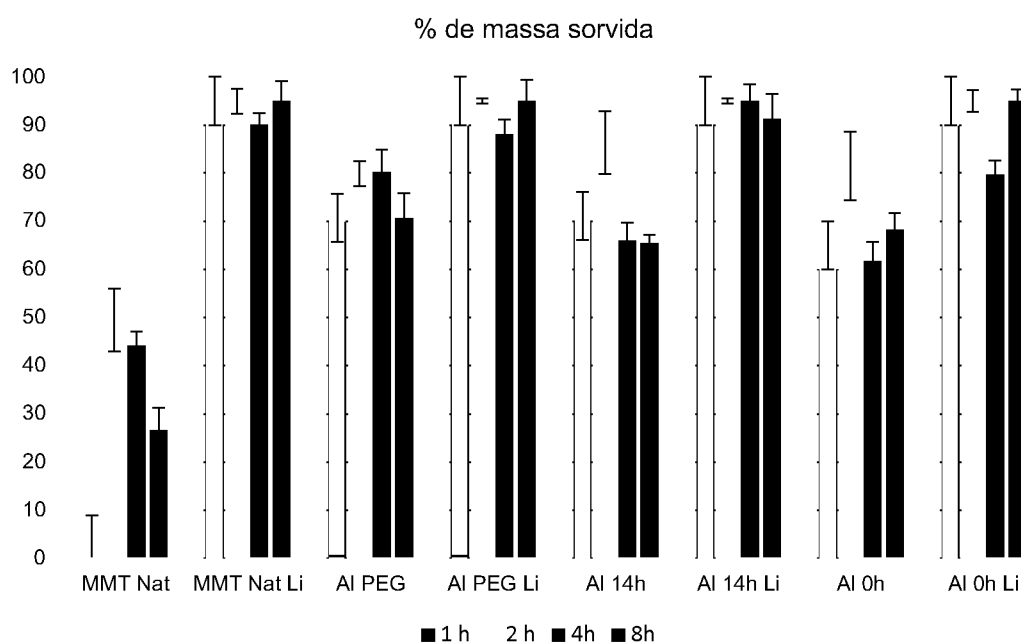
#### 3.5.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Para estes ensaios foi considerado que o percentual de sorção seria superior a 95 % de massa de AT sorvida (equação 2), uma vez que o limite inferior da curva analítica foi com concentração de atrazina de  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ . Acima deste valor de 95% não foi possível confirmar as concentrações, pois as determinações podem ser não exatas, visto que as concentrações são inferiores ao valor do primeiro ponto da curva analítica ( $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Desta forma, as amostras que atingiram a saturação são apresentadas no gráfico com o limite máximo de 95 % da massa sorvida.

Visto a necessidade em remover a maior quantidade possível de atrazina do meio aquoso, foram realizados estudos visando otimizar as condições de tempo de contato com as oito amostras. Inicialmente, foram realizados estudos para verificar o tempo necessário para que o processo sortivo atingisse o estado de equilíbrio. O resultado pode ser observado na FIGURA 15, onde estão apresentados os dados do experimento de sorção para os tempos de contato de 1, 2, 4 e 8 horas, entre amostras e solução de atrazina  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , e seus respectivos desvios padrão. Os coeficientes de variação (CV) das amostras realizadas não ultrapassaram 18 % e os baixos valores dos desvios padrão demonstram a repetitividade do método e adequada precisão. O maior valor de CV foi observado na amostra de MMT natural e para as demais amostras não foi superior a 8 %.

A amostra que apresentou menor sorção nos tempos testados foi a amostra de MMT natural, confirmando a hipótese inicial deste estudo. Do conjunto das amostras, foi observado que houve aumento da sorção entre os tempos de 1 hora e 2 horas para as amostras natural e AIPEG. Para as demais amostras, a porcentagem de sorção nestes tempos manteve-se estável. Aparentemente, nos tempos de 4 horas e 8 horas, houve redução da massa de atrazina sorvida. Com estes resultados, selecionou-se o tempo de contato de 2 horas de agitação para os ensaios de sorção posteriores. Este período mostrou-se suficiente para promover o rápido equilíbrio e apresentou boa resposta na porcentagem de massa sorvida.

FIGURA 15 – DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE EQUILÍBRIO APARENTE ENTRE AMOSTRAS E SOLUÇÃO INICIAL DE ATRAZINA 2,0 mg L<sup>-1</sup> EM CONTATO COM ± 25 mg DOS SORVENTES.



FONTE: A autora (2018).

### 3.5.2 INTERAÇÃO DE ATRAZINA COM MONTMORILONITA

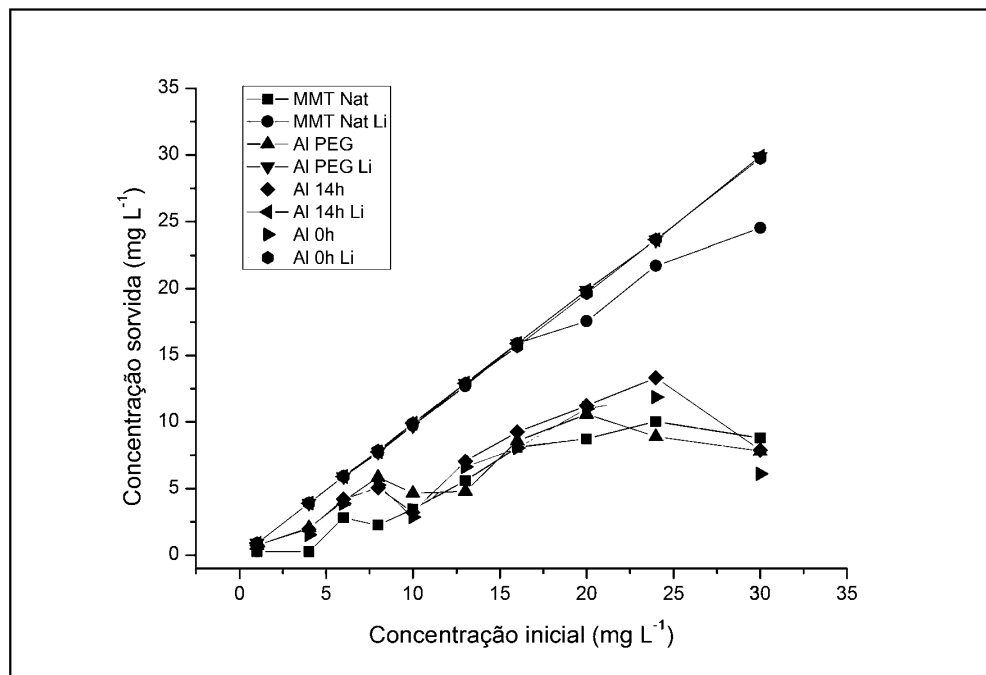
#### 3.5.2.1 Sorção

As concentrações sorvidas para cada concentração inicial estão apresentadas na FIGURA 16. A MMT Natural aumenta lentamente a concentração sorvida até a concentração inicial de atrazina de 16,0 mg L<sup>-1</sup>, quando a concentração sorvida permaneceu em cerca de 8,0 mg L<sup>-1</sup>. O adsorção máxima foi atingida no ponto 24,0

mg L<sup>-1</sup>, quando a sorção foi de cerca de 10,0 mg L<sup>-1</sup>, seguido de nova queda da sorção para 8,0 mg L<sup>-1</sup>.

As amostras pilarizadas AIPEG, AI14h e AI0h apresentaram tendência semelhante, porém com a máxima concentração sorvida entre 20,0 e 24,0 mg L<sup>-1</sup>. Dentre estas amostras, a AI14h foi a que apresentou maior sorção (13,30 mg L<sup>-1</sup>) na concentração inicial de 24,0 mg L<sup>-1</sup>. Na concentração máxima estudada, 30,0 mg L<sup>-1</sup>, as amostras MMT natural e pilarizadas apresentaram queda na concentração sorvida, indicando que estas amostras possivelmente atingiram a saturação entre os pontos de concentração 24,0 e 30,0 mg L<sup>-1</sup>.

FIGURA 16 – CONCENTRAÇÃO DE ATRAZINA SORVIDA NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS (1,0 A 30,0 mg L<sup>-1</sup>) COM TEMPO DE CONTATO DE 2 HORAS.



FONTE: A autora (2018).

As amostras pilarizadas e saturadas com Li apresentaram comportamento diferente dos seus pares não neutralizados com Li, sendo observado um aumento crescente na sorção (FIGURA 16). Estas amostras sorveram quantidades maiores de massa de AT presente nas 10 soluções estudadas, chegando a 99% de remoção (TABELA 2).

A amostra MMT natural Li apresentou comportamento distinto das demais amostras pilarizadas e saturadas com Li (FIGURA 16). A partir do ponto de 20 mg L<sup>-1</sup>



de atrazina, a capacidade de massa sorvida desta amostra começou a ser inferior à capacidade das amostras pilarizadas, embora continue com tendência de aumento.

TABELA 2 – DADOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ATRAZINA (AT) DE AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL, PILARIZADAS E SATURADAS COM LÍTIUO.

Amostra	Massa (g)	Conc. Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Sorção				Dessorção		
			Conc. Equil. C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Massa Sorvida AT / Massa MMT - (mg g <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão massa sorvida	Remoção de AT (%)	Conc. Equil. C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Massa dessorvida a AT / Massa MMT - (mg g <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão massa dessorvida
MMT Nat	0,0257	1	0,727	0,053	0,011	27,26	0,215	0,042	0,017
	0,0254	4	3,736	0,052	0,013	6,60	0,165	0,032	0,006
	0,0255	6	3,194	0,551	0,044	46,77	0,100	0,020	0,009
	0,0255	8	5,752	0,441	0,043	28,09	1,011	0,198	0,036
	0,0251	10	6,545	0,689	0,017	34,55	0,100	0,020	0,025
	0,0254	13	7,411	1,100	0,109	42,99	0,278	0,055	0,008
	0,0258	16	7,897	1,573	0,065	50,65	0,100	0,019	0,031
	0,0255	20	11,269	1,714	0,229	43,66	0,734	0,144	0,041
	0,0255	24	13,968	1,967	0,048	41,80	0,850	0,167	0,029
	0,0253	30	21,221	1,735	0,078	29,26	0,100	0,020	0,054
MMT Nat Li	0,0254	1	0,100	0,180	0,002	90,00	0,100	0,020	0,005
	0,0257	4	0,100	0,780	0,014	97,50	0,343	0,067	0,003
	0,0257	6	0,100	1,180	0,007	98,33	0,100	0,019	0,002
	0,0254	8	0,322	1,511	0,008	95,98	0,100	0,020	0,002
	0,0260	10	0,273	1,870	0,018	97,27	0,100	0,019	0,009
	0,0256	13	0,299	2,477	0,008	97,70	0,100	0,020	0,001
	0,0256	16	0,100	3,180	0,007	99,38	0,100	0,020	0,000
	0,0256	20	2,431	3,432	0,096	87,85	0,100	0,020	0,007
	0,0255	24	2,264	4,267	0,038	90,57	0,100	0,020	0,001
	0,0254	30	5,468	4,829	0,160	81,77	0,100	0,020	0,045
Al PEG	0,0255	1	0,262	0,145	0,001	73,81	0,179	0,035	0,007
	0,0255	4	1,949	0,402	0,034	51,28	0,796	0,156	0,030
	0,0255	6	1,954	0,793	0,037	67,43	0,427	0,084	0,015
	0,0255	8	2,144	1,148	0,010	73,20	0,442	0,087	0,027
	0,0252	10	5,337	0,926	0,068	46,63	0,367	0,073	0,019
	0,0253	13	8,194	0,949	0,015	36,97	0,554	0,109	0,023
	0,0256	16	7,417	1,675	0,027	53,64	0,100	0,020	0,025
	0,0254	20	9,421	2,079	0,068	52,89	0,945	0,186	0,035
	0,0256	24	15,094	1,742	0,108	37,11	0,990	0,194	0,018
	0,0256	30	22,203	1,520	0,142	25,99	0,100	0,019	0,133
Al PEG Li	0,0254	1	0,101	0,177	0,012	89,90	0,113	0,022	0,005
	0,0255	4	0,100	0,780	0,001	97,50	0,224	0,044	0,004
	0,0257	6	0,100	1,180	0,004	98,33	0,100	0,019	0,002
	0,0256	8	0,265	1,513	0,009	96,69	0,100	0,020	0,005
	0,0242	10	0,283	2,008	0,024	97,17	0,100	0,021	0,000
	0,0256	13	0,100	2,580	0,027	99,23	0,123	0,024	0,003
	0,0255	16	0,100	3,180	0,032	99,38	0,288	0,056	0,002
	0,0255	20	0,100	3,980	0,037	99,50	0,277	0,054	0,001
	0,0258	24	0,361	4,581	0,007	98,49	0,136	0,026	0,003
	0,0255	30	0,100	5,980	0,010	99,67	0,179	0,035	0,006

	0,0253	1	0,250	0,148	0,010	74,96	0,163	0,032	0,006
	0,0256	4	2,026	0,385	0,031	49,34	0,531	0,104	0,013
	0,0254	6	1,796	0,829	0,010	70,07	0,515	0,102	0,025
	0,0254	8	2,938	0,998	0,023	63,27	1,569	0,309	0,072
AI	0,0258	10	6,786	0,624	0,096	32,14	1,131	0,220	0,031
14h	0,0253	13	5,952	1,395	0,072	54,22	1,431	0,283	0,014
	0,0259	16	6,755	1,783	0,161	57,22	0,100	0,019	0,001
	0,0255	20	8,791	2,195	0,116	56,05	2,179	0,427	0,078
	0,0256	24	10,690	2,598	0,043	55,43	3,259	0,636	0,037
	0,0255	30	22,115	1,543	0,059	26,28	0,100	0,020	0,004
	0,0254	1	0,100	0,180	0,002	90,00	0,100	0,020	0,003
	0,0257	4	0,100	0,780	0,007	97,50	0,335	0,065	0,002
	0,0254	6	0,100	1,180	0,008	98,33	0,100	0,020	0,001
	0,0257	8	0,242	1,511	0,012	96,98	0,100	0,019	0,005
AI	0,0257	10	0,100	1,980	0,012	99,00	0,100	0,019	0,003
14h	0,0256	13	0,100	2,580	0,006	99,23	0,127	0,025	0,001
Li	0,0256	16	0,100	3,180	0,034	99,38	0,349	0,068	0,009
	0,0258	20	0,100	3,980	0,018	99,50	0,269	0,052	0,001
	0,0256	24	0,349	4,619	0,016	98,55	0,122	0,024	0,003
	0,0257	30	0,100	5,980	0,033	99,67	0,100	0,019	0,003
	0,0252	1	0,354	0,128	0,011	64,61	0,287	0,057	0,007
	0,0256	4	2,469	0,299	0,032	38,27	0,422	0,082	0,010
	0,0255	6	2,132	0,758	0,031	64,47	0,336	0,066	0,008
	0,0256	8	2,727	1,031	0,021	65,91	0,407	0,080	0,014
AI	0,0257	10	7,141	0,557	0,011	28,59	0,578	0,113	0,028
0h	0,0254	13	6,372	1,303	0,069	50,99	0,648	0,127	0,036
	0,0252	16	7,957	1,598	0,038	50,27	1,251	0,249	0,032
	0,0256	20	8,993	2,153	0,140	55,03	1,539	0,301	0,067
	0,0257	24	12,140	2,310	0,149	49,42	2,618	0,510	0,021
	0,0253	30	23,894	1,207	0,084	20,35	3,852	0,761	0,074
	0,0254	1	0,100	0,180	0,002	90,00	0,100	0,020	0,002
	0,0254	4	0,100	0,780	0,008	97,50	0,281	0,055	0,005
	0,0255	6	0,100	1,180	0,004	98,33	0,100	0,020	0,001
	0,0259	8	0,152	1,513	0,003	98,11	0,100	0,019	0,002
AI	0,0256	10	0,100	1,980	0,016	99,00	0,100	0,020	0,002
0h	0,0253	13	0,117	2,549	0,023	99,10	0,233	0,046	0,007
Li	0,0245	16	0,333	3,203	0,033	97,92	0,342	0,070	0,002
	0,0248	20	0,340	3,970	0,009	98,30	0,236	0,048	0,001
	0,0256	24	0,330	4,629	0,030	98,62	0,223	0,044	0,003
	0,0249	30	0,250	5,963	0,032	99,17	0,100	0,020	0,002

FONTE: A autora (2019).

Com este crescente aumento de sorção, não foi possível atingir a saturação para as três amostras pilarizadas e saturadas com Li (AIPEG Li, AI14h Li, AI0h Li). Estes experimentos foram realizados dentro da faixa de solubilidade da atrazina em água, que é de cerca de 33,0 mg L<sup>-1</sup> a 20 °C (MARTINS et al., 2018; MATTHES; KAHR, 2000). Quaisquer concentrações acima deste valor implicariam na adição de maior quantidade de solventes orgânicos para aumento da solubilidade, que poderiam

interferir nos resultados dos ensaios. Além disso, utilizou-se  $\pm 25$  mg de cada fase sorvente para estes ensaios e a redução dessa massa poderia causar erros aleatórios e sistemáticos de pesagem. Essas dificuldades analíticas de aumento da concentração de atrazina ou redução de massa de amostra impediram a verificação de qual amostra pilarizada e saturada com Li apresentou maior capacidade de sorção de atrazina. Na concentração inicial máxima ( $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) praticamente toda a atrazina foi sorvida pelas amostras AIPEG Li, AI14h Li e AI0h Li. Como a atrazina é um herbicida não iônico na faixa de pH dos experimentos, a sua entrada na região das entrecamadas da MMT foi favorecida pela neutralização de grande parte das cargas negativas pela saturação com Li e pela manutenção do espaçamento basal superior a  $1,0 \text{ nm}$  (entrecamadas abertas) com a presença dos pilares de Al-hidróxi. A sorção nesse ambiente com baixa carga foi devido a interações não iônicas entre a atrazina e a região das entrecamadas dos minerais pilarizados e saturados com Li: partição hidrofóbica, ligações de H e interações de *Van der Waals*.

Outra evidência que a redução das cargas negativas das camadas favorece a sorção de atrazina são os valores negativos das correlações entre massa de atrazina sorvida e CTC dos minerais nas concentrações do experimento de sorção (TABELA 3). Nessas correlações foram desconsiderados os dados da MMT natural, pois essa amostra não seguiu um comportamento consistente.

TABELA 3 – CORRELAÇÕES ENTRE MASSA DE ATRAZINA SORVIDA E CTC DOS SORVENTES

Concentração inicial de AT	CTC - r	Concentração inicial de AT	CTC - r
$1,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,71	$13,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,57
$4,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,73	$16,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,67
$6,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,69	$20,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,67
$8,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,77	$24,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,56
$10,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,78	$30,0 \text{ mg L}^{-1}$	- 0,71

FONTE: A autora (2019).

O aumento da sorção de atrazina em amostras de montmorilonita pilarizadas também foi relatada por Abate; Masini (2005a), onde valores da porcentagem de massa sorvida de AT foram superiores a 99%. Em estudo com bentonitas pilarizadas com Al, Matthes; Kahr (2000) obtiveram remoção de 91 % a 100 % da atrazina em solução aquosa, enquanto que a amostra natural foi capaz de remover entre 29 e 47

% do herbicida, resultados muito próximos aos obtidos no presente estudo. Contudo, não se tem relatos na literatura desse estudo de sorção em montmorilonitas saturadas com Li.

Os dados obtidos nestes experimentos de sorção também foram ajustados aos modelos Langmuir, Freundlich, SIPS (modelo misto Langmuir - Freundlich) (TABELA 4). O modelo SIPS foi o que apresentou melhores parâmetros de ajustes (maiores valores de  $R^2$  e valores de  $n > 1$ , sugerindo que a sorção foi favorável nas condições do estudo (MENG et al., 2014)). Devido ao melhor ajuste, os dados de sorção foram plotados em gráfico para o modelo SIPS (FIGURA 17). Foi possível fazer o ajuste das isotermas apenas para as amostras AIPEG e AI14h nos três modelos. As amostras saturadas com Li no espaço experimental possível (até 30,0 mg L<sup>-1</sup>) apresentaram comportamento de sorção linear, sem saturação (FIGURA 16), o que impossibilitou o ajuste de modelos de cinética de sorção.

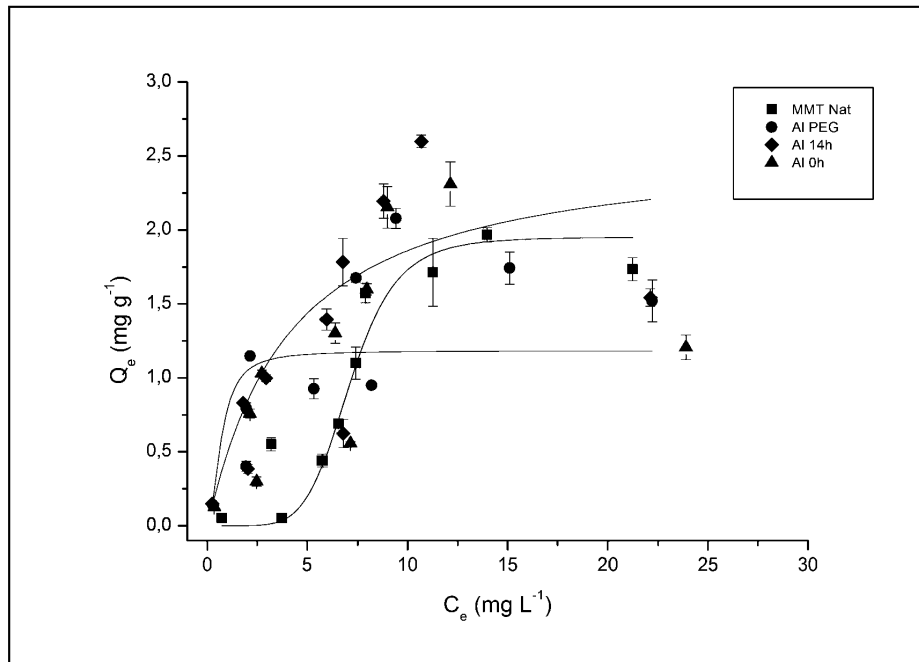
TABELA 4 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A SORÇÃO DE ATRAZINA NAS AMOSTRAS PILARIZADAS AIPEG e AI14h.

Amostras	Langmuir			Freundlich			SIPS			
	$Q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$	$Q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{LF}$ (L g <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
AIPEG	1,812	0,337	0,836	0,351	0,649	0,714	1,183	1,967	1,973	0,907
AI14h	2,656	0,231	0,846	0,553	0,503	0,770	2,577	0,235	1,043	0,824

Fonte: A autora (2018).

Os pontos da amostra AI14h e AI0h não atingiram um platô (saturação do sorvente) (FIGURA 17). Já a sorção de atrazina na MMT natural e AIPEG verificou-se tendência de saturação.

FIGURA 17 – CURVAS DE SORÇÃO DA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL E PILARIZADAS COM ALUMÍNIO AJUSTADAS AO MODELO SIPS.



LEGENDA:  $Q_e$  : Massa de atrazina sorvida (mg) / g de amostra;  $C_e$ : Concentração em equilíbrio remanescente ( $\text{mg L}^{-1}$ ); tempo de contato de 2 horas.

FONTE: A autora (2018).

A capacidade máxima de sorção ( $Q_{\text{máx}}$ ) da atrazina obtida pelo modelo SIPS foi de  $1,183 \text{ mg g}^{-1}$  para AIPEG e  $2,577 \text{ mg g}^{-1}$  para AI14h. Como era esperado, a capacidade máxima de sorção de atrazina nessas duas amostras pilarizadas foi inversamente proporcional à CTC (AIPEG  $13,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  e AI14h  $25,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  – FIGURA 12).

Mesmo não sendo possível o ajuste de modelo, as três amostras pilarizadas e saturadas com Li apresentaram elevada capacidade de sorção da atrazina, chegando a cerca de  $6,0 \text{ mg de AT g}^{-1}$  de fase sorvente para AIPEG Li, AI14h Li e AI0h Li (TABELA 2).

Através destes resultados pôde-se confirmar a hipótese inicial do presente estudo. A estabilização da estrutura da montmorilonita através da pilarização, seguida da redução das cargas pela saturação com lítio, apresentaram o melhor desempenho na remoção da atrazina das soluções avaliadas. A faixa de pH utilizada em todos os estudos (próximo a 6,0) indica também que a atrazina ( $\text{pK}_a = 1,7$ ) foi sorvida como molécula neutra.

### 3.5.2.2 Dessorção

Não houve ajuste dos dados ao modelo de Langmuir (TABELA 5). O ajuste aos modelos foi possível somente para as amostras MMT Nat e pilarizadas sem Li.

O maior  $Q_e$  foi para a amostra AI0h (7,61 mg g<sup>-1</sup>), ou seja, maior liberação da atrazina que havia sido sorvida inicialmente. O baixo valor de  $K_{LF}$  da mesma amostra indica ainda a menor afinidade desta amostra pela molécula de AT.

TABELA 5 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A DESSORÇÃO DE ATRAZINA NAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL E PILARIZADAS AIPEG, AI14h e AI0h.

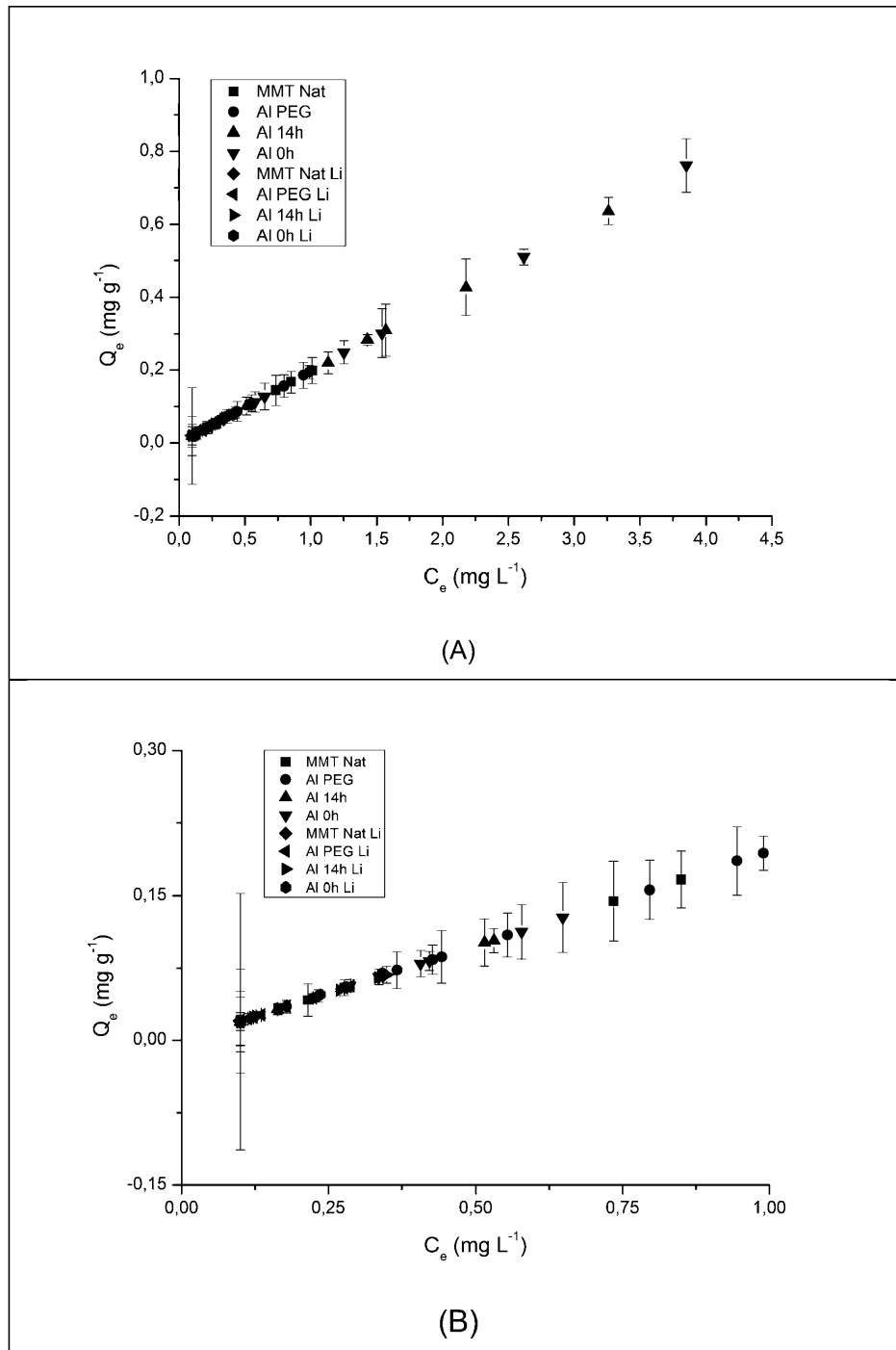
Amostras	Freundlich			SIPS			
	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>	$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{LF}$ (L g <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>
MMT Nat	0,202	1,208	0,981	0,359	1,146	1,645	0,986
AIPEG	0,201	1,107	0,984	1,957	0,111	1,077	0,992
AI14h	0,210	0,942	0,969	1,408	0,215	1,194	0,977
AI0h	0,183	1,058	0,988	7,610	0,025	0,190	0,987

FONTE: A autora (2018).

Foi verificado a crescente dessorção de AT com o aumento da concentração de equilíbrio (FIGURA 18A), principalmente para as amostras pilarizadas AI14h e AI0h. Entretanto, não foi observada a estabilização da dessorção (formação do platô) e esta parece ocorrer de forma mais lenta que o processo de sorção, uma vez que o tempo de contato foi de 24 horas, contra duas horas nos experimentos de sorção. Tal diferença corrobora com os resultados obtidos por Martins et al. (2018) em seu estudo de sorção e dessorção de atrazina em solos. De acordo com estes mesmos autores, fatores como, mudanças de pH e temperatura podem provocar aumento da dessorção.

As amostras MMT Nat e AIPEG foram as amostras que apresentaram  $Q_e$  entre 0,10 e 0,20 mg g<sup>-1</sup> para todos os pontos, e  $C_e$  inferior a 1,0 mg L<sup>-1</sup>, indicando reduzida massa de atrazina dessorvida. As amostras AI14h e AI0h foram as amostras que apresentaram maiores concentrações dessorvidas ( $Q_e$ ), porém sem ultrapassar 1,0 mg g<sup>-1</sup> (TABELA 2).

FIGURA 18 – DESSORÇÃO DA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE MONTMORILONITA NATURAL, PILARIZADAS COM ALUMÍNIO E SATURADAS COM LÍTIU.



LEGENDA: A) Dessorção de atrazina nas oito amostras de montmorilonita natural, pilarizadas e saturadas com lítio; B) Detalhe do gráfico (A) destacando os pontos até a concentração de  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ .  $Q_e$ : Massa de atrazina desorvida (mg) / g de amostra;  $C_e$ : Concentração em equilíbrio remanescente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

FONTE: A autora (2018).

Para as amostras saturadas com Li (MMT Nat Li, AlPEG Li, Al14h Li, Al0h Li), não foi possível ajustar os pontos de desorção aos modelos matemáticos e, por

consequência, não foi possível obter os parâmetros das isotermas. Os valores da concentração de equilíbrio obtidos na maioria dos pontos foram inferiores ou iguais ao menor ponto da curva analítica, que era de  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  (FIGURA 18B). Nestes casos considerou-se valores de dessorção iguais a  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  (TABELA 2). Tais resultados podem indicar que as concentrações de contaminação, restantes na etapa de sorção, foram sorvidas durante as 24 horas do processo de agitação para dessorção. Isso sugere que as fases sorventes não se encontravam totalmente saturadas quando os experimentos de sorção foram concluídos para iniciar a etapa de dessorção. Embora as isotermas destas amostras não tenham sido ajustadas para obtenção dos parâmetros das isotermas, fica evidente a grande capacidade de sorção e retenção das mesmas, sem a ocorrência da dessorção. O fato de não ocorrer dessorção indica que este mineral 2:1 com ilhas de Al-hidróxi, quando presente no solo, é capaz de sorver o herbicida e retê-lo em seu interior, reduzindo o potencial de lixiviação.

As baixas concentrações dessorvidas indicam que o herbicida foi fortemente sorvido pelas diferentes amostras da montmorilonita, sugerindo ligações de hidrogênio entre o argilomineral e a atrazina. Este tipo de ligação também foi abordado por Abate; Masini, (2005b) ao discutir sobre as interações entre argilominerais pilarizados e o herbicida AT. O aumento da área superficial específica e redução da CTC nas amostras pilarizadas e saturadas com lítio podem explicar a ocorrência da sorção quase irreversível da atrazina.

### 3.6 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que as amostras de montmorilonita pilarizadas com alumínio e neutralizadas com lítio constituem adequados sorventes para o herbicida atrazina em meio aquoso.

Entre a amostra natural e a amostra natural saturada com lítio houve aumento significativo da massa de atrazina sorvida por grama de mineral ( $Q_e$ ), indicando que a redução da CTC aumenta a sorção do pesticida de forma quase irreversível, já que não foi observada significativa dessorção de atrazina.

Dentre as amostras obtidas através dos três métodos para construção das ilhas de Al-hidróxi, a porcentagem de massa de atrazina sorvida foi muito semelhante. Entretanto, quando comparados os valores de  $Q_e$ , a amostra com maior massa de AT sorvida foi a amostra Al14h, e a maior massa dessorvida foi obtida com a amostra



Al0h. Com estes dados é possível concluir que, dentre as amostras pilarizadas com alumínio, a amostra Al14h foi a que apresentou maior capacidade de reter o herbicida.

Quando comparados os valores de  $Q_e$  das amostras pilarizadas e saturadas com Li, não foi possível obter diferenças significativas de valores. A amostra Al14h Li apresentou valor ligeiramente superior de massa de atrazina sorvida por massa de mineral. A amostra que desorveu menor massa foi a AlPEG Li, sendo também a amostra que apresentou menor valor obtido para CTC. Os resultados sugerem grande relação entre a redução das cargas negativas permanentes do mineral, através da saturação com lítio, e o aumento da capacidade de sorção e retenção do herbicida.

Portanto, em ordem de aumento de sorção e retenção da AT pode-se considerar: MMT natural < MMT pilarizadas com Al < MMT natural saturada com Li < MMT pilarizadas com Al e saturadas com Li.

A utilização destes materiais poderia ser também de interesse em estudos de remoção de outros compostos presentes em matrizes ambientais, permitindo melhor entendimento dos mecanismos de sorção.

### 3.7 REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1612–1619, 2005a.

ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. **JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 16, n. 5, p. 936–943, 2005b.

ADAMS, J. M.; MCCABE, R. W. Handbook of Clays Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. G.; LAGALY, G. (Eds.). . **Handbook of Clays Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 541–581.

BAHAMONDE, A. et al. Pillared clay and zirconia-based monolithic catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by methane. **Catalysis Today**, v. 69, p. 233–239, 2001.

CANIZARES, P. et al. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites . A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 267–281, 1999.

DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 30, n. 1, 2001.

DOS SANTOS, M. B. P. et al. Efficient removal of mercury from aqueous solutions and industrial effluent. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, n. 12, p. 1230–1240, 2015.

EL BAKOURI, H. et al. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses : Part I . Equilibrium experiments and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5084–5091, 2010.

GIL, A.; GANDÍA, L. M.; VICENTE, M. A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 42, n. 1–2, p. 145–212, 2000.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v. 26, p. 483–485, 2001.

HUANG, Y. et al. Quantifying effects of primary parameters on adsorption–desorption of atrazine in soils. **Jornal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 82–93, 2013.

JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Quimica Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, n. February, p. 131–139, 2018.

MATTHES, W.; KAHR, G. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy intercalated and pillared bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 6, p. 593–602, 2000.

MENG, J. et al. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 11, p. 7035–7046, 2014.

MOORMAN, T. B.; JAYACKANDRAN, K.; REUNGSANG, A. Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments. **Soil Science**, v. 166, n. 12, p. 921–929, 2001.

MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere**, v. 21, n. 1, p. 11–25, 2011.

OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In:

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 188–248.

PÉREZ-ZURITA, M. J. et al. ULTRASOUND ASSISTED SYNTHESIS AND HYDRODESULPHURIZATION ACTIVITY OF Ru-Al- PILLARED CLAYS. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 48, n. 1, p. 90–91, 2003.

QUARTARARO, J.; MIGNARD, S.; KASZTELAN, S. Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Alumina-Supported Transition Metal Sulfides. **Journal of Catalysis** 1, n. 192, p. 307–315, 2000.

RADOSEVICH, M.; TRAINA, S. J.; TUOVINEN, O. H. Biodegradation of atrazine in surface soils and subsurface sediments collected from an agricultural research farm. **Biodegradation**, v. 7, p. 137–149, 1996.

REYES, D. L. et al. Preparation and characterization of highly active ruthenium sulphide supported catalysts. **Catalysis Letters**, v. 5, n. 1, p. 17–24, 1990.

REYES, J. A. D. L. et al. Ruthenium sulphide catalysts physicochemical characterization R ydrotreating reactions supported on alumina and B catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 10, p. 645–664, 1991.

ROCA JALIL, M. E. et al. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 245–253, 2014.

SAPAG, K.; MENDIOROZ, S. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: Pillared clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 141–149, 2001.

SCHOCKEN, M. J.; SPEEDIE, M. K. Physiological Aspects of Atrazine Degradation by Higher Marine Fungi. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** 13,707-714, v. 13, p. 707–714, 1984.

SHAH, J. et al. Determination of ametryn in sugarcane and ametryn-atrazine herbicide formulations using spectrophotometric method. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 6, p. 3463–3468, 2012.

SHAH, J.; RASUL JAN, M.; ARA, B. Spectrophotometric method for determination of atrazine and its application to commercial formulations and real samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 88, n. 15, p. 1077–1085, 2008.

SKOOG, D. A. . et al. **Fundamentos de química analítica**. 8ª edição ed. [s.l.] Cengage Learning, 2009.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. USA: Elsevier Science, 2003.

SUN, L. et al. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. **Chemical Physics**, v. 473, p. 40–45, 2016.

TAMRAKAR, U. et al. Determination of atrazine in environmental and biological samples using solid phase extraction and spectrophotometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 386–389, 2009.

TIWARI, N.; ASTHANA, A.; UPADHYAY, K. A sensitive spectrophotometric determination of atrazine in micellar medium and its application in environmental samples. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 6, p. 2867–2879, 2013.

VISCHETTI, C. et al. Pesticide adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin. **Geoderma**, v. 154, n. 3–4, p. 348–352, 2010.

WANG, G. et al. Kinetics and thermodynamic analysis of the adsorption of hydroxy-Al cations by montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 129, p. 79–87, 2016.

## 4 CONCLUSÃO GERAL

As diferentes técnicas de caracterização empregadas nas amostras de montmorilonita funcionalizadas demonstraram importante aumento da área superficial específica, aumento do espaço interlamelar, estabilização da estrutura com os pilares de Al e redução das cargas negativas quando comparadas as amostras pilarizadas, saturadas com lítio e a amostra natural.

Após a etapa de caracterização das oito amostras, experimentos de sorção e dessorção da atrazina foram realizados. O ensaio de determinação do tempo de equilíbrio demonstrou que o herbicida é rapidamente sorvido na estrutura do mineral. Os experimentos com variação de concentração de atrazina em soluções aquosas mostraram resultados altamente satisfatórios na sorção da AT pelas diferentes amostras. A sorção foi melhorada pelo aumento da ASE e redução da CTC das amostras de montmorilonita com Al-hidróxi e amostras pilarizadas e saturadas com lítio, simultaneamente.

Neste trabalho foi demonstrado que o argilomineral montmorilonita, quando pilarizado, pode ser um bom sorvente para pesticidas, como a atrazina, presente em meios aquosos. Verificou-se que a capacidade de sorção de AT nas amostras pilarizadas é fortemente dependente da redução das cargas permanentes do mineral e estabilização da estrutura.

Baseado nestes resultados foi possível demonstrar o alto potencial de remoção de atrazina das soluções quando em contato com as amostras pilarizadas e saturadas com Li. A neutralização das cargas do mineral, evidenciada com as análises de CTC, comprovaram ser o melhor tratamento para potencializar a sorção do herbicida.

Considerando-se os resultados expostos, pode-se concluir que as amostras AIPEG Li, AI14h Li e AI0h Li foram as amostras que apresentaram melhor desempenho na remoção e retenção da atrazina das soluções, seguidas pela amostra natural saturada com Li, amostras pilarizadas e, por fim, a amostra natural de MMT.

Embora o método espectrofotométrico seja de fácil utilização e baixo custo, a metodologia utilizada foi limitada pela solubilidade do herbicida e a reduzida massa de mineral empregada. Resultados mais promissores poderiam ser investigados com a utilização de outros solventes para a atrazina ou com a utilização de técnicas mais sensíveis, que permitiriam estudar massas, tempos de contato menores e

concentrações inferiores. Além disso, poderiam ser avaliadas outras substâncias poluentes de interesse ambiental, tais como fármacos, metais e outros compostos orgânicos para melhor entendimento dos processos de sorção destes com os minerais presentes no solo. As fases sorventes poderiam ser avaliadas ainda para tratamento de água, em colunas ou filtros, ou para liberação controlado dos herbicidas.

## 5 REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1612–1619, 2005a.

ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. **JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 16, n. 5, p. 936–943, 2005b.

ADAMS, J. M.; MCCABE, R. W. Handbook of Clays Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. G.; LAGALY, G. (Eds.). . **Handbook of Clays Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 541–581.

ALLEONI, L. R. F. et al. Química dos Solos Altamente Intemperizados. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

ARAUJO, I. C. L. et al. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1312–1317, 2012.

ÁVILA, L. G. DE et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1727–1733, 2009.

AZEVEDO, A. C.; KÄMPF, N.; BOHNEN, H. Alterações na dinâmica evolutiva de Latossolo Bruno pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 191–198, 1996.

AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectitas, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 381–426.

AZEVEDO, A. C. DE et al. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamadas em solos: estado atual do conhecimento e perspectivas de pesquisa. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 3, p. 236–243, 2012.

BAHAMONDE, A. et al. Pillared clay and zirconia-based monolithic catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by methane. **Catalysis Today**, v. 69, p. 233–239, 2001.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared Clays and Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). . **Handbook of Clay Science**

- **Developments in Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. v. 1p. 393–421.

BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. C, p. 116–123, 2015.

BIESEKI, L. et al. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 46–52, 2013.

BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 58–73, 2006.

CAMERON, K. C.; DI, H. J.; CONDRON, L. M. Nutrient and Pesticide Transfer from Soils to Water in New Zealand. In: HAYGARTH, P. M.; JARVIS, S. C. (Eds.). . **Agriculture, Hydrology and Water Quality**. [s.l.] CAB International, 2002. p. 373–393.

CANIZARES, P. et al. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites . A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 267–281, 1999.

CZÍMEROVÁ, A.; BUJDÁK, J.; DOHRMANN, R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 2–13, 2006.

DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 30, n. 1, 2001.

DOS SANTOS, M. B. P. et al. Efficient removal of mercury from aqueous solutions and industrial effluent. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, n. 12, p. 1230–1240, 2015.

EL BAKOURI, H. et al. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses : Part I . Equilibrium experiments and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5084–5091, 2010.

EMBRAPA. Manual Embrapa Analise Solo 2017.pdf. In: TEIXEIRA, P. C. et al. (Eds.). . **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3ª edição ed. [s.l.] EMBRAPA, 2017. p. 453–471.

FYSH, S. A. .; CASHION, J. D.; CLARK, P. E. Mössbauer effect studies of iron in kaolin I. Structural iron. **Clays and Clay Minerals**, n. 32, p. 285–292, 1983.

GAO, Y. et al. A facile in situ pillaring method-the synthesis of Al-pillared



montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 228–232, 2014.

GEVAO, B.; JONES, K. C. Pesticides and Persistent Organic Pollutants. In: PM, H.; SC, J. (Eds.). . **Agriculture, Hydrology and Water Quality**. [s.l.] CAB International, 2002. p. 83–106.

GIL, A.; GANDÍA, L. M.; VICENTE, M. A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 42, n. 1–2, p. 145–212, 2000.

GONZÁLEZ JESÚS, J. et al. Textural and structural transformations of kaolinites in aqueous solutions at 200°C. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5–6, p. 245–263, 2000.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v. 26, p. 483–485, 2001.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. **Journal of soil Science**, v. 4, n. 2, p. 233–237, 1953.

GUERRA, D. L. et al. Influência da razão Al / argila no processo de pilarização de esmectita. **Cerâmica**, v. 52, p. 200–206, 2006.

HERBILLON, A. J. et al. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. **Clay Minerals**, v. 11, p. 201–220, 1976.

HETZEL, F.; DONER, H. E. Some colloidal properties of beidellite: Comparison with low and high charge montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 4, p. 453–460, 1993.

HUANG, Y. et al. Quantifying effects of primary parameters on adsorption–desorption of atrazine in soils. **Jornal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 82–93, 2013.

JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

KAUFHOLD, S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 14–21, 2006.

KLOPROGGE, J. T. et al. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). **Applied Clay Science**, v. 20, n. 4–5, p. 157–163, 1 jan. 2002.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Identification and characterization of interstratified clay minerals with spectroscopic and other classic methods. In: FIORE,

S.; CUADROS, J.; HUERTAS, F. J. (Eds.). . **Interstratified Clay Minerals**. 1. ed. Bari, Italy: AIPEA Education Series, 2013. p. 89–113.

LEITE, S. Q. M. et al. Pilarização de esmectita Brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 149–154, 2000.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Expandable Phyllosilicate Reactions with Lithium on Heating. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, n. 3, p. 346–352, 1986.

MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, n. February, p. 131–139, 2018.

MATTHES, W.; KAHR, G. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy intercalated and pillared bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 6, p. 593–602, 2000.

MELO, V. DE F.; MATTOS, J. M. S. M.; LIMA, V. C. Métodos de Concentração de minerais secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios X. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 3, p. 527–539, 2009.

MELO, V. F. et al. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1324–1333, 2001.

MELO, V. F. . et al. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as incated by a sequential extraction procedure. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 33, p. 2203–2225, 2002.

MENDELOVICI, E.; YARIV, S.; VILLALBA, R. Iron-Bearing Kaolinite in Venezuelan Laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. **Clay Minerals**, v. 14, p. 323–331, 1979.

MENG, J. et al. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 11, p. 7035–7046, 2014.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1997.

MOORMAN, T. B.; JAYACKANDRAN, K.; REUNGSANG, A. Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments. **Soil Science**, v. 166, n. 12, p. 921–929, 2001.

MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine

in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere**, v. 21, n. 1, p. 11–25, 2011.

OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 188–248.

PEDRON, F. DE A.; AZEVEDO, A. C. DE; DALMOLIN, R. S. D. Alteração mineralógica de Neossolos em uma climo-litossequência no Planalto do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 42, n. 3, p. 451–458, 2012.

PÉREZ-ZURITA, M. J. et al. ULTRASOUND ASSISTED SYNTHESIS AND HYDRODESULPHURIZATION ACTIVITY OF Ru-Al- PILLARED CLAYS. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 48, n. 1, p. 90–91, 2003.

PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de um argila brasileira com poliidroxications de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 777–782, 2005.

QUARTARARO, J.; MIGNARD, S.; KASZTELAN, S. Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Alumina-Supported Transition Metal Sulfides. **Journal of Catalysis** 1, n. 192, p. 307–315, 2000.

RADOSEVICH, M.; TRAINA, S. J.; TUOVINEN, O. H. Biodegradation of atrazine in surface soils and subsurface sediments collected from an agricultural research farm. **Biodegradation**, v. 7, p. 137–149, 1996.

REYES, D. L. et al. Preparation and characterization of highly active ruthenium sulphide supported catalysts. **Catalysis Letters**, v. 5, n. 1, p. 17–24, 1990.

REYES, J. A. D. L. et al. Ruthenium sulphide catalysts hysicochemical characterization R ydrotreating reactions sup orted on alumina an B catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 10, p. 645–664, 1991.

ROCA JALIL, M. E. et al. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 245–253, 2014.

ROMERO-PÉREZ, A. et al. Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. **Catalysis Today**, v. 187, n. 1, p. 88–96, 2012.

SAPAG, K.; MENDIOROZ, S. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: Pillared clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 141–149, 2001.

SARTOR, L. R.; DE AZEVEDO, A. C.; ANDRADE, G. R. P. Study of colloidal properties of natural and Al-pillared smectite and removal of copper ions from an

aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 36, n. 6, p. 786–795, 19 mar. 2015.

SCHOCKEN, M. J.; SPEEDIE, M. K. Physiological Aspects of Atrazine Degradation by Higher Marine Fungi. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** **13,707-714**, v. 13, p. 707–714, 1984.

SHAH, J. et al. Determination of ametryn in sugarcane and ametryn-atrazine herbicide formulations using spectrophotometric method. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 6, p. 3463–3468, 2012.

SHAH, J.; RASUL JAN, M.; ARA, B. Spectrophotometric method for determination of atrazine and its application to commercial formulations and real samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 88, n. 15, p. 1077–1085, 2008.

SKOOG, D. A. . et al. **Fundamentos de química analítica**. 8ª edição ed. [s.l.] Cengage Learnin, 2009.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. USA: Elsevier Science, 2003.

SUN, L. et al. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. **Chemical Physics**, v. 473, p. 40–45, 2016.

TAMRAKAR, U. et al. Determination of atrazine in environmental and biological samples using solid phase extraction and spectrophotometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 386–389, 2009.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TESTONI, S. A. et al. Clay Mineralogy of Brazilian Oxisols with Shrinkage Properties. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, n. 0, p. 1–16, 2017.

TIWARI, N.; ASTHANA, A.; UPADHYAY, K. A sensitive spectrophotometric determination of atrazine in micellar medium and its application in environmental samples. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 6, p. 2867–2879, 2013.

UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 12, p. 2804–2814, 2008.

VISCHETTI, C. et al. Pesticide adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin. **Geoderma**, v. 154, n. 3–4, p. 348–352, 2010.

VOLZONE, C. Improvements in the method to differentiate montmorillonite from

other smectites. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 957–959, 1991.

WANG, G. et al. Kinetics and thermodynamic analysis of the adsorption of hydroxy-Al cations by montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 129, p. 79–87, 2016.

WITTHIG, L. D.; ALLARDICE, W. . X – Ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). . **Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods.** [s.l.] Madison, American Society of Agronomy, 1986. p. 331–362.