UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

“Estudo das interações entre os fungicidas (carbendazim e fuberidazole) e as partículas de argila em suspensão aquosa. Adsorção, Fotofísica e Fotoquímica”.

Lisbeth Zelayaran Melgar

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Fergus Gessner

São Carlos

2009

À Deus, pois sem ele nada seria possível.

*Aos meus pais, Magdalena e Mauro pelo exemplo de vida, dedicação e
incentivo.*

*Ao meu esposo Jorge pelo apoio e companheirismo, e ao meu filho Caio
pela alegria, ternura, amor e por me dar a força para seguir adiante.*

À minha gêmea Gliseida pelo carinho e incentivo.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela oportunidade e infra-estrutura oferecidas.

Ao CNPq, pela bolsa e auxílio concedido.

Ao Prof. Dr. Fergus Gessner, pela orientação, paciência e amizade.

Ao Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann, pela infra-estrutura do Laboratório disponibilizada.

Á Carla, pela paciência e cuidado com o laboratório.

Á Alessandra pela organização do laboratório.

Ao Laboratório de Bioquímica, pela ajuda na liofilização das argilas.

Aos colegas do grupo de fotoquímica.

Aos amigos do IQSC: Josy, Eurico, Thiago, Miriam, Tatiana, Raquel, Avelardo, Adriano, Ana Paula, Alessandra, Harou, Márcia e outros pela amizade e momentos de descontração.

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

SUMARIO

Lista de figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1.Introdução	15
1.1 Argilas	17
1.1.1 Características gerais	17
1.1.2 Características estruturais	18
1.1.3 Capacidade de troca catiônica das argilas	22
1.1.4 Inchamento da argila	22
1.1.5 Acidez nas superfícies de argila	24
1.2 Isotermas de Adsorção	26
1.2.1 Modelo de Langmuir	26
1.2.2 Modelo de Freundlich	29
1.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich	30
1.3 Fundamentos de Fotoquímica	31
1.3.1 Espectroscopia de UV-visível	31
1.3.2 Fluorescência no estado estacionário	32
1.3.3 Transições radiativas e não radiativas. Diagrama de Perrin–Jablonski	33
1.3.4 Rendimento quântico de fluorescência	35
1.4 Os fungicidas benzimidazóis: carbendazim e fuberidazole	37
1.4.1 Carbendazim	38
1.4.2 Fuberidazole	40
2. Objetivos	41
3. Parte Experimental	43
3.1 Reagentes utilizados	44
3.1.1 Fungicidas	44
3.1.1.1 Carbendazim	44
3.1.1.2 Fuberidazole	44
3.1.2 Argilas	45
3.2 Equipamentos utilizados	45
3.3 Procedimento Experimental	47
3.3.1 Purificação das argilas	47
3.3.2 Estudo dos fungicidas carbendazim e fuberidazole em diferentes valores de pH	49
3.3.3 Preparação da suspensão de argilas contendo os fungicidas	50
3.3.4 Preparação das amostras do carbendazim e fuberidazole no estudo de adsorção	50
3.3.5 Preparação das amostras do carbendazim no estudo de fotodegradação	51
4. Resultados e discussões	52
4.1 Carbendazim	53
4.1.1 Estudo espectrofotométrico do carbendazim em solução	

aquosa e suspensão de argilas	53
4.1.1.1 Carbendazim em solução aquosa	53
4.1.1.2 Carbendazim em suspensão aquosa das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1	55
4.1.2 Avaliação temporal para a interação das moléculas do carbendazim em suspensão aquosa de SWy-1 , SHCa-1 e SYn-1	59
4.1.3 Estudo de adsorção do carbendazim nas partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1	62
4.1.4 Estudo da emissão de fluorescência do carbendazim em solução aquosa e suspensão de argilas	69
4.1.5 Mecanismo de adsorção do carbendazim em suspensão aquosa de argilas.	74
4.1.6 Degradação	77
4.2 fuberidazole	87
4.2.1 Estudo espectrofotométrico do fuberidazole em solução aquosa e suspensão de argilas	87
4.2.1.1 Fuberidazole em solução aquosa	87
4.2.1.2 Fuberidazole em suspensão aquosa das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1	90
4.2.1.3 Mecanismo de adsorção de Fuberidazole na suspensão aquosa de argilas	98
4.2.2 Estudo da emissão de fluorescência do fuberidazole em solução aquosa e suspensão de argilas	100
4.2.3 Estudo de adsorção do fuberidazole nas partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1	103
4.2.4 Difração de raios- X	113
5. Conclusões	115
6. Referências Bibliográficas	119

Lista de Figuras

Figura 1 - Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais).....	19
Figura 2 - Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais).....	19
Figura 3 - Ilustração esquemática da estrutura da argila montmorilonita.....	21
Figura 4 - Representação de uma folha octédrica. (a) Trioctaédrica, $Mg(OH)_2$, (b) dioctaédrica, $Al(OH)_3$, vista de cima.....	21
Figura 5 - Dispersão da argila e formação de tactóides na suspensão aquosa. Argila (a) com alta densidade de carga, (b) com baixa densidade de carga.....	24
Figura 6 - Diagrama de Perrin-Jablonski. (A) absorção de um fóton, (S_0) estado fundamental, (S_n) estado excitado singleto, (S_1) primeiro estado excitado singleto, (RV) relaxamento vibracional, (CI) cruzamento interno, (CSI) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado tripleto.....	34
Figura 7 - Fórmula estrutural do Car bendazim.....	44
Figura 8 - Fórmula estrutural do Fuberidazole.....	45
Figura 9 - Esquema representando o sistema da fotodegradação do carbendazim.....	46
Figura 10 - Espectros de absorção de MBC em solução aquosa em diferentes valores de pH.....	54
Figura 11 - A) Espectros de absorção no UV de MBC em diferentes concentrações. B) Variação da intensidade de absorção de MBC em função da concentração no comprimento de onda máxima de 285 nm.....	55
Figura 12 - Espectros de absorção de UV do carbendazim em água e em suspensões das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 com $0,15 \text{ g L}^{-1}$. Medidas realizadas no instante inicial (t_0).....	56
Figura 13 - Espectros de absorção de UV de (a) carbendazim $2,04 \times 10^{-5} \text{ M}$ em água e em suspensão aquosa de SWy-1, (b) carbendazim $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ em água e em suspensão aquosa de SHCa-1 e (c) carbendazim $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ em água e em suspensão aquosa de SYn-1. Medidas realizadas no instante inicial (t_0).....	58
Figura 14 - Espectros de absorção de UV de carbendazim $3,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ em suspensão aquosa de SWy-1 sem centrifugar e centrifugado.....	58
Figura 15 - Espectros de absorção de Carbendazim (a) $2,2 \times 10^{-5} \text{ M}$ e (b) $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ em suspensão de argila SWy-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).....	60
Figura 16 - Espectros de absorção de carbendazim (a) $5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$ e (b) $1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$ em suspensão de argila SHCa-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).....	61
Figura 17 - Espectros absorção de carbendazim (a) $5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$ (b) $1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$ em suspensão de argila SYn-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).....	62
Figura 18 - A variação do MBC adsorvido nas partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 com o tempo.....	63
Figura 19 - (a) Isoterma de adsorção do carbendazim nas partículas de argila $0,15 \text{ g L}^{-1}$. (b) Modelo linear da isoterma de Langmuir.....	68
Figura 20 - Espectros da emissão da fluorescência do MBC em água e em suspensão das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 com $0,15 \text{ g L}^{-1}$	70
Figura 21 - Espectros da emissão de fluorescência do MBC $5 \mu\text{M}$ na suspensão de argilas SWy-1, SYn-1, SHCa-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$).....	73

Figura 22 - Espectros da emissão de fluorescência do MBC 2 μM em diferentes solventes ($\lambda_{\text{exc}} = 276 \text{ nm}$).....	74
Figura 23 - Processos que ocorrem na adsorção do carbendazim nas partículas de argila.....	76
Figura 24 - Estudo fotoquímico do carbendazim em solução aquosa de HCl 15%, com azul de metileno como sensibilizador.....	78
Figura 25 - Variação espectral na região de UV, correspondentes ao MBC 21,8 μM e o fotoproduto em suspensão aquosa das argilas (a) SWy-1, (b) SHCa-1, (c) SYn-1 0,15 g L^{-1} e do (d) MBC 4 μM na solução aquosa durante a fotólise.....	81
Figura 26 - Variação da absorbância do fotoproduto em 327 nm em função do tempo de irradiação em suspensão aquosa das argilas SWy-1, SYn-1, SHca-1..	82
Figura 27. Espectros da emissão de fluorescência do MBC na suspensão aquosa da argila SYn-1 0,15 g L^{-1} ($\lambda_{\text{exc}} = 276\text{nm}$) . Em diferentes medidas.....	83
Figura 28 - Espectros da emissão de fluorescência do MBC na suspensão aquosa da argila SYn-1 0,15 g L^{-1} após 24 horas de irradiação com luz UV, amostra sem filtrar e filtrada ($\lambda_{\text{exc}} = 276\text{nm}$)	83
Figura 29 - Intensidade relativa de MBC remanescente na fase aquosa versus tempo de irradiação em $\lambda = 276\text{nm}$	85
Figura 30 - Cromatograma da mistura da solução padrão contendo carbendazim, benzimidazole e 2-aminobenzimidazole.....	85
Figura 31 - Cromatogramas da fotodegradação do carbendazim 4,6 μM na (a) solução aquosa e na fase aquosa das suspensões de argilas (b) SHCa-1, (c) Syn-1 e (d) SWy-1 submetido a irradiação.....	86
Figura 32 - Espectros de absorção do FB em diferentes valores de pH. Inserido a variação da absorbância em 329 nm em função do pH da solução.....	88
Figura 33 - A) Espectros de absorção de UV do fuberidazole em diferentes concentrações. B) Variação da intensidade de absorção do fuberidazole em função da concentração no comprimento de onda máxima de 306 nm.....	89
Figura 34 - Espectros de absorção de UV do fuberidazole (a) 4 μM e (b) 17,4 μM em água e em suspensões das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 0,15 g L^{-1} . Medidas realizadas no instante inicial (t_0).....	91
Figura 35 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) 4 μM e (b) 15,1 μM em suspensão de argila SYn-1 0,15 g L^{-1} em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).....	94
Figura 36 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) 4 μM e (b) 35,6 μM em suspensão de argila SWy-1 0,15 g L^{-1} em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).....	95
Figura 37 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) 4,7 μM e (b) 15,1 μM em suspensão de argila SHCa-1 0,15 g L^{-1} em diferentes tempos expresso em horas (h).....	98
Figura 38 - Processo geral da adsorção de fuberidazole nas partículas das argilas.....	99
Figura 39 - Espectros da emissão da fluorescência do fuberidazole em água e em suspensões das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 com 0,15 g L^{-1}	100

Figura 40 - Espectros da emissão de fluorescência do fuberidazole 5 μM na suspensão de argilas SWy-1, SYn-1, SHCa-1 0,15 g L^{-1} ($\lambda_{\text{exc}} = 306 \text{ nm}$). Medidas realizadas no instante inicial (t_0).....	101
Figura 41 - (a) Isoterma de adsorção do fuberidazole nas partículas de argila 0,15 g L^{-1} . (b) Modelo linear da isoterma de Langmuir.....	105
Figura 42 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) antes e (b) depois da centrifugação das partículas de argila SWy-1 0,224 g L^{-1} em suspensão aquosa a 25 °C no equilíbrio.....	110
Figura 43 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) antes e (b) depois da centrifugação das partículas de argila SHCa-1 0,224 g L^{-1} em suspensão aquosa a 25 °C.....	111
Figura 44 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) antes e (b) depois da centrifugação das partículas de argila SYn-1 0,224 g L^{-1} em suspensão aquosa a 25 °C.....	112
Figura 45 – Difractogramas de raios – X da argila SWy-1 e de FB/SWy-1.....	113
Figura 46 – Esquema representando o mecanismo geral para a interação entre os fungicidas (A) carbendazim e (B) fuberidazole com as argilas.....	118

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Relação entre o valor R_L e o processo de adsorção.....	29
Tabela 2 - Propriedades das argilas utilizadas.....	47
Tabela 3 - Concentrações do carbendazim adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SWy-1 0,224 g L ⁻¹	66
Tabela 4 - Concentrações do carbendazim adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SHCa-1 0,224 g L ⁻¹	66
Tabela 5 - Concentrações do carbendazim adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SYn-1 0,224 g L ⁻¹	67
Tabela 6 - Parâmetros da isoterma de <i>Freundlich</i> e <i>Langmuir</i> de carbendazim adsorvido nas partículas de argila.....	68
Tabela 7 - Parâmetros da isoterma de <i>Dubinin-Radushkevich</i> de carbendazim adsorvido nas partículas de argila.....	69
Tabela 8 - Rendimento quântico de fluorescência do carbendazim em água e em suspensão aquosa de SHCa-1 e SYn-1.....	73
Tabela 9 - Concentrações do fuberidazole adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SWy-1 0,224 g L ⁻¹	105
Tabela 10 - Concentrações do fuberidazole adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SHCa-1 0,224 g L ⁻¹	106
Tabela 11 - Concentrações do fuberidazole adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SYn-1 0,224 g L ⁻¹	106
Tabela 12 - Parâmetros da isoterma de <i>Freundlich</i> e <i>Langmuir</i> de fuberidazole adsorvido nas partículas de argila.....	108
Tabela 13 - Parâmetros da isoterma de <i>Dubinin-Radushkevich</i> de fuberidazole adsorvido nas partículas de argila	109
Tabela 14 – Valores das distâncias interbasais da argila SWy-1 e da argila FB/SWy-1.....	114

Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo das interações entre os fungicidas (carbendazim e fuberidazole) e as partículas de argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 em suspensão aquosa. Foram determinados através de isothermas de adsorção, espectrofotometria de absorção no UV, de emissão de fluorescência e difratometria de raios X . Os resultados experimentais envolvendo a adsorção foram bem ajustados pelas isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich os quais indicam haver alta afinidade entre os fungicidas e as argilas. A capacidade de adsorção foi maior na argila SWy-1 comparada às argilas SHCa-1 e SYn-1, sendo estas últimas com capacidade de adsorção similares. Foi observada a adsorção dos fungicidas carbendazim e fuberidazole à região interlamelar das partículas de argila, onde ocorre a protonação da molécula dos fungicidas, tornando-a mais estável. Medidas espectrofotométricas, na região do UV, foram efetuadas em função do tempo durante 24 horas. Pela análise dos resultados obtidos, foi possível propor um mecanismo geral para explicar as mudanças espectrais que ocorrem durante a adsorção dos fungicidas nas partículas das argilas em suspensão aquosa. Os resultados de espectrofotometria de absorção no UV do fuberidazole adsorvido nas partículas das argilas e as isothermas de adsorção indicaram que existe uma correlação entre a saturação das argilas e a saturação dos sítios ácidos no processo de adsorção. A intensidade de emissão aumentou significativamente quando o carbendazim foi adsorvido nas argilas SHCa-1 e SYn-1. No entanto, com o fuberidazole observou-se uma diminuição da fluorescência. Nenhuma emissão da fluorescência dos fungicidas carbendazim e fuberidazole adsorvidos nas partículas da argila SWy-1 foi observada devido ao alto teor de ferro. A fotodegradação do carbendazim foi significativamente acelerada quando foi adsorvido nas partículas

das argilas. Foi possível observar o aparecimento de novas bandas nos espectros de absorção e de emissão dos fotoprodutos formados na argila que não foram reportados na literatura.

Abstract

In the present work, studies on the interaction between the fungicides (carbendazim and fuberidazole) and clay particles in aqueous suspension. It has been studied by isotherm adsorption, UV spectroscopy, emission of fluorescence and X-Ray.

The results were fitted according the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms indicating a high affinity between the fungicide and the clay surfaces. The adsorption capacity in the SWy-1 clay was higher than the SHCa-1 and SYn-1 clays, being these last clays with same adsorption capacity between them. The fungicides can be adsorbed as neutral molecules in the external surfaces as well can be protonated in the interlamellar region of the clay particles. Spectrophotometric measurements in the UV region were taken after different time intervals. A mechanism for the adsorption of fungicides molecules on the clay particles was perceived, leading to a better understanding of the adsorption of this compound on clays. The data obtained by the absorption spectrophotometry in the UV region of the fuberidazole adsorbed in the particle clays and its adsorption isotherms indicated the correlation between the saturation of the clays and the saturation of the acid sites in the adsorption process. When carbendazim was adsorbed on the SHCa-1 and SYn-1 clay particles, the emission intensity increased significantly. However with the fuberidazole was decreased. The emission spectra showed bands attributed to both neutral adsorbed and protonated forms of the fungicides. The emission of the fungicides molecules adsorbed on the particles of SWy-1 clays was almost totally quenched due to the high load of iron. The carbendazim photodegradation process was significantly accelerated when carbendazim was adsorbed on the clay particles compared to the aqueous phase. It was possible to determine the absorption and emission spectra of photoproducts

formed on the clay particles, which were not detected in other studies reported in the literature.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas, a maioria deles sintéticos, conhecidos como defensivos agrícolas e mais recentemente chamados de agroquímicos, foram desenvolvidos e aplicados nas lavouras para controlar as pragas e doenças que diminuía a produção e aumentavam seus custos. No Brasil, há no comércio mais de 300 princípios ativos e 1200 formulações de defensivos agrícolas. Diante deste cenário, o meio ambiente tem sofrido sérias consequências do uso indiscriminado de agroquímicos.

Quando pesticidas são introduzidos, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, aparecem como o destino final principal dos pesticidas¹⁻⁵. Solo e água atuam interativamente e qualquer ação que cause efeito adverso em um destes elementos afetará o outro⁶. É importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade de pesticidas aplicados alcançam a praga alvo, enquanto o restante (99,9%) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais, como as águas superficiais e subterrâneas⁷.

As interações dos diversos tipos de pesticidas com os minerais argilosos têm sido estudadas por um longo tempo⁸⁻¹⁰, e o número de artigos publicados referente à interação de pesticidas/argilas incrementou-se dramaticamente nos últimos 15 anos⁹⁻¹³ como resultado da maior consciência do impacto ambiental destes compostos, da introdução de novos pesticidas e do estabelecimento de novas leis sobre o uso de pesticidas⁸.

As características químicas dos pesticidas são diversas, a sua retenção por argilas pode ser influenciada por diversos mecanismos documentados na literatura⁸⁻¹⁰.

As propriedades adsorptivas das argilas podem ser usadas para a remediação do solo, para a remoção ou prevenção de poluentes orgânicos e inorgânicos provenientes de águas contaminadas¹⁴.

Por outro lado, o conhecimento da interação entre argilas e pesticidas é também útil para o desenvolvimento de novas formulações de pesticidas que possam cumprir as necessidades reais de controle ambiental⁹. Formulações de pesticidas com um adequado adsorvente é uma estratégia interessante para diminuir o impacto ambiental que os pesticidas possam causar, devido à liberação lenta dos pesticidas no ambiente diminuindo os problemas de volatilização, lixiviação e escoamento superficial. As argilas naturais e modificadas têm sido testadas com sucesso para ser usados como transportadores para a liberação controlada de vários pesticidas¹⁵⁻²⁰.

A adsorção e a degradação são processos importantes para a distribuição dos compostos no perfil de solos argilosos, e tem sido extensivamente estudados^{8,35,36,21-23}.

Despejos de indústrias fabricantes de pesticidas constituem risco permanente, pois além dos despejos normalmente gerados, existem ainda reais possibilidades de descargas acidentais do processo industrial e problemas operacionais nas estações de tratamento. Os efluentes industriais apresentam normalmente concentrações acima do permitido pela legislação vigente (nível de ppm)²⁴.

Metodologias fotofísicas têm sido utilizadas com sucesso no estudo de compostos orgânicos em argilas e em outros materiais^{25,26}. Mudanças nos espectros de absorção e de emissão podem fornecer informações importantes

sobre os (micro ambientes) sítios de adsorção, ocorrência de protonação (desprotonação) e de degradação dos compostos de interesse.

Na literatura existe um número (reduzido) de trabalhos sobre as propriedades fotofísicas e fotoquímicas do carbendazim^{27,28} e do fuberidazole^{29,30} em meio aquoso. Em sistemas organizados podem ser encontrados estudos fotofísicos do carbendazim em micelas³¹, ciclodextrinas^{31,32} e cucubit[6]uril³³, uma molécula hospedeira (host molecule) que possui uma cavidade hidrofóbica e o fuberidazole em micelas³⁴ e em ciclodextrinas³².

Por outro lado, estudo do carbendazim em argilas se conhece pouco^{35,36} e com o fuberidazole não se encontra disponível na literatura no que se refere às interações com argilas. Estudos sobre a fotofísica e a fotoquímica do carbendazim e o fuberidazole em argilas não foram encontrados.

1.1. Argilas

1.1.1. Características gerais

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que adquirem plasticidade quando umedecidas com água, quimicamente, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também se define argila como sendo uma rocha finamente dividida, constituída por argilominerais, geralmente cristalina, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

De modo geral, ao se colocar uma quantidade de terra num copo com água e agitar, observa-se que uma parte da terra vai rapidamente ao fundo,

sedimentar, ficando o restante suspenso por mais tempo. A parte que leva mais tempo para sedimentar pode ser chamada de argila, tomando cuidado para não confundi-la com pedaços de plantas e raízes³⁷.

As argilas possuem uma grande aplicação desde a indústria cerâmica, petrolífera, metalúrgica, cosmética e farmacêutica, entre outras. Além disso, as argilas podem ser utilizadas como adsorventes, catalisadores, etc. Isto devido a sua elevada área superficial e propriedades peculiares.

1.1.2 Características estruturais

Os argilominerais que têm estrutura organizada em camadas ou lamelas, são pertencentes a família dos filossilicatos (“philosilicates”). A principal característica desses minerais consiste no fato de serem formados por um arranjo bidimensional de camadas ou lamelas. Essas lamelas são formadas por folhas (planos ou subcamadas), que por sua vez são constituídas por tetraedros de silício e oxigênio (Figura 1) e por octaedros de alumínio ou magnésio, oxigênio e hidroxilas (Figura 2). Essas folhas podem se combinar umas com as outras de diferentes formas dando origem a diferentes materiais. Por exemplo, quando uma folha octaédrica se combina com duas folhas tetraédricas, tem-se um mineral do tipo 2:1 (Figura 3), sendo a montmorilonita um exemplo bastante conhecido deste tipo de mineral. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma um mineral tipo 1:1, como é o caso da caulinita.

Figura 1 - Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais)³⁸.

Figura 2 - Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais)³⁸.

Uma das muitas propriedades das argilas é a de trocar cátions a fim de compensar uma deficiência de cargas positivas na estrutura. Essa deficiência pode ser devido as substituições dos cátions presentes na estrutura por outros de valência menor. São comuns substituições dos átomos de silício (IV) por Al (III) nas folhas tetraédricas. Analogamente, os átomos de alumínio das folhas octaédricas podem ser substituídos por Mg (II) ou Fe(II). Estas substituições por átomos de tamanho semelhante, mas com valência menor resultam numa lamela carregada negativamente.

Na argila montmorilonita, a principal substituição isomórfica é do Al (III) em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg (II) e por Fe (II) e, menos freqüentemente, à substituição de Si (IV) por Al (III) em folhas

tetraédricas. As cargas negativas geradas por essas substituições isomórficas são balanceadas pela presença de cátions hidratados nos espaços interlamelares.

Quando as folhas octaédricas são formadas por átomos de Al(III), somente dois terços das posições do octaedro podem estar preenchidas para manter a neutralidade elétrica da camada. Por esta razão, os minerais do tipo montmorilonita, que contém principalmente alumínio trivalente em sua folha octaédrica, são designados de dioctaédricos. Por outro lado, minerais que contém Mg(II) na folha octaédrica apresentam todas as posições octaédricas preenchidas para manter a neutralidade elétrica da camada. Estes são os argilominerais que fazem parte do grupo dos trioctaédricos como é o caso das hectoritas. A Figura 4 mostra a estrutura de uma folha octaédrica.

Figura 3 - Ilustração esquemática da estrutura da argila montmorilonita³⁹.

Figura 4 - Representação de uma folha octédrica. (a) Trioctaédrica, $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
(b) dioctaédrica, $\text{Al}(\text{OH})_3$, vista de cima.

1.1.3 Capacidade de troca de cátions das argilas

Os minerais argilosos exibem uma capacidade de sofrer troca de íons orgânicos e inorgânicos nas superfícies externas e nos espaços interlamelares, por outros íons presentes na solução aquosa, sem que isso venha trazer uma modificação na sua estrutura cristalina.

A capacidade de troca catiônica (CTC) de uma argila é a quantidade de cátions que uma argila pode adsorver ou trocar, que resulta do desequilíbrio de cargas elétricas, que se originam principalmente das substituições isomórficas no próprio retículo cristalino. A substituição isomórfica é a principal fonte de cargas negativas observada sobre as partículas da argila. Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção, sobre a superfície da argila, de cátions que são trocáveis e coordenados com água.

O processo de troca de um íon por outro depende da natureza dos íons a serem trocados, das suas concentrações relativas e da natureza da argila.

A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade máxima de cátions que um argilomineral pode trocar, e é expressa geralmente em meq/100g (milequivalentes do cátion por cem gramas de argila). Minerais como caulinita possuem valores de CTC situados tipicamente entre 3 e 15 meq/100g, enquanto para a montmorilonita esse valor se situa entre 70 e 150 meq/100g.

1.1.4 Inchamento da argila

O inchamento da argila se deve a adsorção da água nos espaços interlamelares, solvatando os cátions trocáveis que estão localizados nas superfícies interlamelares das partículas de argila, que ocorre quando a argila é

dispersa em água^{40,41}. Após solvatação os cátions deixam de balancear as cargas negativas, gerando repulsão mútua entre as lamelas.

O grau de inchamento depende de várias condições, tais como, a carga das partículas das argilas, natureza do contra-íons, energias de hidratação dos cátions, força iônica do meio e água total contida.

O grau de inchamento também está relacionado à densidade de carga da argila. A capacidade de inchamento diminui conforme a CTC aumenta, dentro de certos limites (100- 65 meq/100g de argila)⁴². A energia de interação eletrostática que existe entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions trocáveis existentes na região interlamelar é chamada de energia de coesão e é dada pela equação (1):

$$E_i = \frac{\sigma_i e v}{16\pi\epsilon} \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

onde: E_i é a energia de coesão por m² de área interlamelar, σ_i é a densidade de carga do cátion em cm², e é a carga elementar do cátion, D_1 e D_2 são as distâncias que separam os centros da carga positiva e das cargas negativas das lamelas, respectivamente, v é a valência do cátion e ϵ é a permissividade do meio entre as cargas.

De acordo a equação (1), quanto maior a densidade de carga superficial, maior será a energia de coesão entre as lamelas. Isso faz que em suspensão a dispersão da argila seja menor.

A distância entre duas camadas numa pilha do argilomineral é chamada de espaçamento intercamada ou interlamelar. Em alguns argilominerais esta distância não é fixa, mas variável. Quando dispersos em água, ou mesmo quando colocados em uma atmosfera úmida estes podem inchar, intercalando

de uma a quatro camadas de moléculas de água entre as camadas, dependendo do cátion trocável. Estes argilominerais são classificados como expansíveis, permitindo que na região interlamelar sejam intercalados cátions volumosos e mesmo moléculas polares.

Na maioria das vezes, a dispersão não é completa e permanecem em suspensão partículas formadas por determinado número de lamelas associadas fase a fase, denominadas tactóides, o qual esta representada na Figura 5. Esses tactóides permanecem em suspensão, formando uma suspensão coloidal em água.

Figura 5 - Dispersão da argila e formação de tactóides na suspensão aquosa.

Argila (a) com alta densidade de carga, (b) com baixa densidade de carga.

1.1.5 Acidez nas superfícies de argila

As moléculas de água presentes no espaço interlamelar ficam fortemente polarizadas devido a presença de cargas. Esta polarização torna as moléculas de água desta região cerca de 10^7 vezes mais ácida que a água da solução, dando origem ao que chamamos de sítios ácidos da região interlamelar⁴³.

A força ácida de uma superfície sólida (a acidez de superfície) é definida pela sua habilidade de doar prótons. A habilidade de esmectita para doar prótons ("acidez" de superfície) causa a protonação de moléculas orgânicas como as aminas. A superfície ácida está relacionada com a natureza da esmectita⁴⁴⁻⁴⁹. Propõe-se que a água de hidratação dos cátions trocáveis é ácida e doa prótons como na equação (2) :

O efeito do cátion trocável na acidez de superfície de esmectitas indica uma excelente correlação entre a sua superfície ácida e os cátions trocáveis. Tanto maior a habilidade de polarização do cátion, quanto mais numeroso e mais forte são os sítios ácidos. A grande habilidade de polarização dos cátions causa forte polarização e dissociação da água. Dessa forma a acidez da esmectita decai na ordem: $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$. Além do reconhecimento de que a superfície ácida é afetada pela natureza da esmectita, acredita-se que a acidez de argilominerais aumenta de acordo com a secagem. FRENKEL⁴⁶, concluiu que a força ácida da esmectita aumenta com o decréscimo da quantidade das moléculas de água nos sítios interlamelares, e é também afetada pela posição de cargas negativas da argila: substituições na folha octaedral parece causar acidez mais forte que substituições correspondentes na folha tetraedral.

1.2 Isotermas de adsorção

A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios adsorventes, e são descritas por isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade da espécie química adsorvida pela fase sólida e a quantidade remanescente na solução aquosa, quando se alcança o equilíbrio a temperatura constante.

A obtenção de dados para a construção de isotermas é experimentalmente simples, pois uma quantidade conhecida de adsorbato é mantida em contato com uma massa conhecida de adsorvente. Supõe-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície.

Vários modelos de isotermas podem ser utilizados para descrever o processo de adsorção. Foram escolhidos os modelos de isoterma de Langmuir⁵⁰, Freundlich⁵¹ e Dubinin-Radushkevich (D-R)⁵².

1.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir, proposto em meados de 1916⁵⁰, permite avaliar quantitativamente a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e estimar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção através da obtenção da isoterma, que é modelada matematicamente, respeitando as condições do modelo teórico aplicado ao sistema.

Algumas condições devem ser obedecidas para o ajuste a este modelo. O modelo considera que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e distribuídos homogeneamente pela superfície, e a adsorção é máxima quando

uma monocamada recobre totalmente a superfície do adsorvente, sendo que cada sítio pode receber apenas uma espécie a ser adsorvida. O modelo assume energias uniformes de adsorção na superfície e não sofre influência das suas vizinhanças.

A equação de Langmuir está representada segundo a equação (3), e apresenta uma relação entre a massa adsorvida do adsorbato por grama do adsorvente e a concentração no equilíbrio.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + C_e} \dots\dots\dots (3)$$

A forma linear da equação (3) é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \dots\dots\dots (4)$$

onde C_e é a concentração de adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mg L^{-1}), q_e é a massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir, relativa ao equilíbrio de adsorção (L mol^{-1}) e $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção da monocada (mg g^{-1}).

Os valores de C_e são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de q_e podem ser determinados através do balanço geral (equação 5):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_s} \dots\dots\dots (5)$$

onde C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato, V (L) é o volume da solução e m_s (g) é a massa do adsorvente.

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico C_e/q_e em função de C_e fornecerá uma reta. Assim o gráfico linear de C_e/q_e em função de C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. Os valores $1/q_{max}$ e $1/(q_{max} K_L)$ são obtido através do coeficiente angular e linear da reta, respectivamente. Desde modo, ambos os valores q_{max} e de K_L , e conseqüentemente a energia livre de adsorção, ΔG_{ads} , pode facilmente ser obtido de uma isoterma de adsorção. A variação da energia livre de Gibbs esta relacionada ao valor de K_L através da equação (6):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K_L) \quad \dots\dots\dots (6)$$

onde R é o valor da constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, e T a temperatura em kelvin.

O modelo para a isoterma de Langmuir é teórico e envolve um conjunto de sítios de adsorção uniforme. Assim, a isoterma pode falhar em vários aspectos, e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície sob o ponto de vista físico e energético. No entanto, apesar das limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

A característica da isoterma de Langmuir pode ser expressa por uma constante adimensional " R_L ", chamada parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, definida através da equação (7)⁵³:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C} \quad \dots\dots\dots (7)$$

onde K_L é a constante de Langmuir, C (mg L^{-1}) é a concentração máxima adsorvida na superfície do adsorvente. O valor de R_L indica se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável (Tabela 1):

Tabela 1 - Relação entre o valor R_L e o processo de adsorção⁵³.

Valor de R_L	Processo de Adsorção
>1	Não favorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$=0$	Irreversível

1.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo baseado na adsorção em multicamada, diferente do modelo de Langmuir. Este modelo considera a adsorção em superfícies heterogêneas e fornece uma relação quantitativa, na qual a adsorção aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio⁵¹. A aplicação da equação de Freundlich é restrita a um intervalo de concentrações, sendo representada segundo a equação (8):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

A forma linear da equação (9) é:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots\dots\dots (9)$$

onde C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_F [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n são constantes empíricas relacionadas a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de n e K_F podem ser obtidos através do coeficiente angular e linear do gráfico de $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável^{54,55}.

1.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) fornece informações sobre a natureza da adsorção, pois com a aplicação dos dados experimentais, pode-se distinguir entre a adsorção física e a química⁵². O modelo é baseado na teoria do Potencial de Polanyi e suas hipóteses não assumem superfície homogênea ou potencial de adsorção constante. A equação (10) representa a isoterma de D-R:

$$q_e = X_{D-R} e^{(-B\varepsilon^2)} \dots\dots\dots(10)$$

onde B é a constante de energia, ε é o potencial de Polanyi⁵⁶, calculado por

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right), \text{ onde } R \text{ é o valor da constante dos gases ideais (8,314 J}$$

$\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura em kelvin, q_e é a concentração de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente ($\text{mol L}^{-1} \text{ g}^{-1}$), X_{D-R} é a constante de Dubinin-Radushkevich (D-R).

A equação (11) representa a forma linear da isoterma de D-R⁵² que se obtém aplicando o logaritmo natural à equação (11):

$$\ln C_e = \ln X_{D-R} - B\varepsilon^2 \dots\dots\dots (11)$$

A constante de Dubinin-Radushkevich, X_{D-R} , esta relacionada com a massa máxima de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente.

Se a superfície do adsorvente for considerada heterogênea e o modelo de Langmuir for considerado válido com todos os sítios energeticamente equivalentes, então o coeficiente de atividade $B^{1/2}$ pode ser relacionado com a energia de adsorção média E , de acordo com a equação (12):

$$E = \frac{1}{(-2B)^{1/2}} \dots\dots\dots (12)$$

onde E (kJ mol^{-1}) é a energia livre referente a transferência de 1 mol de adsorbato da solução para a superfície do adsorvente^{57,58}. O valor da energia de adsorção média, E , calculado por meio da isoterma de Dubinin-Radushkevich, indicará se a interação adsorvente/adsorbato trata-se de uma adsorção física ou química.

1.3 Fundamentos de Fotoquímica

1.3.1 Espectroscopia de UV-visível

A variação de energia envolvida durante o processo de transição do estado fundamental para o estado excitado corresponde exatamente à energia associada ao respectivo comprimento de onda da radiação eletromagnética envolvida na transição eletrônica, equação (13).

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \dots\dots\dots (13)$$

onde h a constante de Planck, c a velocidade da luz, λ o comprimento de onda e ν a frequência.

Quando uma onda eletromagnética encontra uma molécula, ela pode ser espalhada (sua direção de propagação muda) ou pode ser absorvida (sua energia é transferida à molécula). A probabilidade relativa da ocorrência de cada processo é uma propriedade particular da molécula encontrada. Se a energia eletromagnética da luz é absorvida, a molécula é dita estar em um estado excitado. Uma molécula ou parte de uma molécula que pode ser excitada pela absorção é chamada de cromóforo.

A intensidade de luz transmitida pela amostra é dada pela Lei de Lambert-Beer, equação (14):

$$I = I_o 10^{-A} \quad \dots\dots\dots (14)$$

A intensidade da luz absorvida pela amostra é:

$$I_{abs} = I_o - I = I_o(1 - 10^{-A}) \quad \dots\dots\dots(15)$$

ou

$$\log \frac{I_o}{I} = A = \epsilon_v CL \quad \dots\dots\dots(16)$$

onde I_o é a quantidade de radiação incidente e I a quantidade transmitida. A é comumente chamada de absorvância, ϵ é a absortividade molar característica da molécula absorvente, C é a concentração das espécies que absorvem luz, e L é o caminho óptico da cela utilizada.

1.3.2 Fluorescência no estado estacionário

A fluorescência é um processo que ocorre quando a molécula absorve um fóton e sai do estado fundamental para o excitado e depois emite um fóton voltando para o estado fundamental. As transições eletrônicas nesse caso

ocorrem entre os estados com mesmo valor de spin, principalmente entre os estados S_0 (estado fundamental) e S_1 (estado excitado). A fluorescência é caracterizada pelos espectros de emissão, rendimento quântico, tempo de vida, e outros.

Para que ocorra a fluorescência, uma molécula precisa ter estrutura apropriada e estar em um meio que favoreça a desativação radiativa $S_1 \rightarrow S_0$, sendo esses dois fatores críticos na magnitude do rendimento quântico fluorescente (ϕ_f) de uma substância.

1.3.3 Transições radiativas e não radiativas. Diagrama de Perrin–Jablonski

Após passar para o estado excitado com a absorção de luz, a molécula pode sofrer vários processos à partir do estado instável formado. O diagrama de Perrin–Jablonski (Figura 6) é uma forma bastante útil de visualizar os fenômenos que podem ocorrer a partir da absorção de luz.

Figura 6 - Diagrama de Perrin-Jablonski. (S_0) estado fundamental, (S_1) primeiro estado excitado singlete, (IC) cruzamento interno, (ISC) cruzamento intersistemas, (T_1) primeiro estado excitado tripleto.

Após a absorção de luz, a molécula pode passar do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1 ou S_2). Segundo a regra de Kasha, a molécula se desativa por relaxamento através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos de mesma multiplicidade até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia (S_1). Este processo de relaxamento recebe o nome de cruzamento interno (IC) e é um fenômeno que ocorre com muita rapidez (10^{-13} a 10^{-11} s) e sem emissão de radiação.

A partir de S_1 , se a multiplicidade da população molecular não mudar, ela pode seguir dois caminhos para retornar ao estado fundamental. Primeiro, se a

diferença de energia entre S_1 e S_0 não for muito grande e existir possibilidade de sobreposição de níveis vibracionais, a molécula pode ser levada ao mais baixo nível vibracional de S_1 por relaxamento vibracional sem emissão de radiação eletromagnética, ou seja, ocorre um IC. Se, no entanto, a diferença energética entre S_1 e S_0 for relativamente grande, a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência.

Ainda, a partir do estado S_1 , a molécula pode povoar o estado T_1 por cruzamento intersistemas. A princípio esta transição é proibida por multiplicidade, mas desde que o acoplamento entre o momento magnético orbital e o momento magnético de spin (acoplamento Spin-orbita) seja suficientemente grande a transição pode ser observada.

Denomina-se fosforescência a emissão radiativa originária do estado T_1 . Esta também é uma transição proibida, o que ocasiona uma velocidade lenta do processo.

1.3.4 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico da fluorescência de uma substância é a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos, equação (17), Para uma molécula altamente fluorescente, o rendimento quântico em algumas condições se aproxima da unidade. Espécies químicas que não fluorescem apreciavelmente têm rendimento quântico que se aproximam de zero.

$$\frac{I_f}{I_A} = \phi_f \dots\dots\dots (17)$$

onde I_f e I_A são respectivamente as intensidades da radiação fluorescente e

absorvida.

Embora seja difícil prever teoricamente se uma molécula exibirá fluorescência sem o prévio conhecimento da diferença de energia relativa entre o estado excitado singleto e o fundamental, pode-se, de um modo geral, se observar alguns requisitos. Primeiramente, moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons π (como no caso das moléculas aromáticas), contendo ou não heteroátomos em sua cadeia principal, são potencialmente fluorescentes. Estruturas moleculares rígidas (com restrições de liberdade vibracional) têm o processo de desativação não-radiativo por IC significativamente minimizado com conseqüente aumento da ϕ_f . Já uma estrutura molecular planar favorece a fluorescência, pois aumenta a interação e conjugação entre o sistema de elétrons π . A fluorescência advém de transições $\pi^* \rightarrow \pi$ (entre orbital pi anti-ligante – orbital pi ligante) e em menor escala $\pi^* \rightarrow n$ (entre orbital pi anti-ligante – orbital não-ligante). A presença de grupos substituintes na molécula também é fator importante, pois afeta a intensidade e o tipo de luminescência, sendo que a presença de grupos hidroxí (-OH), metoxi (-OR), amino (-NR₂), cianeto (-CN) e sulfônico (-SO₃H) têm tendência em amplificar a fluorescência. Por outro lado, grupos cetônicos (-C=O) carboxílicos (-COOH) e halogênios (-X) favorecem o cruzamento intersistemas, trocando a multiplicidade da população excitada ($S_1 \rightarrow T_n$) e por conseqüência diminuindo a fluorescência (Ingle e Crouch, 1988).

A observação de que a fluorescência sempre ocorre do estado S_1 significa que o rendimento quântico de fluorescência seja independente do comprimento de onda de excitação.

A determinação do rendimento quântico de fluorescência de uma molécula pode ser feita através de uma substância padrão (com rendimento quântico conhecido).

O comprimento de onda de excitação do padrão e do composto orgânico (rendimento quântico desconhecido) deve ser o mesmo. Os espectros de absorção e emissão devem ser avaliados usando a seguinte equação (18)⁵⁹

$$\phi_u = \phi_p \frac{S_u A_p}{S_p A_u} \dots\dots\dots (18)$$

onde, ϕ_u e ϕ_p são os rendimentos quânticos da amostra e do padrão, respectivamente, S_u e S_p são as áreas sob os espectros de emissão da amostra e padrão, A_u e A_p são os valores das absorbâncias da amostra e do padrão, respectivamente.

1.4 Os fungicidas bezimidazóis: carbendazim e fuberidazole.

A introdução dos fungicidas sistêmicos do grupo dos benzimidazóis, na década de 60, tornou-se um marco na história do desenvolvimento dos fungicidas. Os benzimidazóis são utilizados no tratamento de sementes e de solos e em aplicações foliares^{60,61}.

O primeiro composto desse grupo a ser desenvolvido foi o thiabendazole, introduzido, em 1961, como um vermífugo utilizado em medicina humana e veterinária. A seguir, foram introduzidos o benomil, o carbendazim e o fuberidazole. Os tiofanatos, introduzidos em 1971, são freqüentemente

incluídos nesse grupo já que, sob condições naturais, são degradados para compostos classificados como benzimidazóis (Davidse, 1982)⁶².

Dentre os fungicidas desse grupo, os mais utilizados são: benomil, tiofanato-metílico, carbendazim, thiabendazole e fuberidazole^{27,29}. No Brasil, os benzimidazóis são aplicados em culturas de algodão (sementes), citros (folhas), feijão (sementes e folhas), soja (sementes e folhas), trigo (folhas), etc.

1.4.1 Carbendazim

Carbendazim (MBC) é um dos ingredientes ativos mais utilizados do grupo dos fungicidas benzimidazois contra uma grande variedade de doenças. O fungicida benomil é rapidamente convertido à carbendazim no meio ambiente, com tempo de meia-vida de 2 e 19 horas em água e solo, respectivamente.

Carbo e colaboradores⁶³ estudaram a adsorção do carbendazim, acetamiprid, thiamethoxam e diuron em solos tropicais. De acordo com os resultados experimentais, a adsorção do carbendazim apresentou uma correlação com o conteúdo de matéria orgânica. Entretanto que o acetamiprid, thiamethoxam e diuron não mostraram nenhuma correlação, indicando que estes pesticidas podem estar interagindo com os minerais do solo.

Berglof e colaboradores⁶⁴ estudaram a adsorção do carbendazim em solo Vietnamita. Foi verificado que a adsorção do carbendazim é influenciada pelo conteúdo de minerais argilosos e matéria orgânica, podendo permanecer imobilizado no solo por um longo período de tempo devido à interação com os colóides do solo.

Um dos mais recentes estudos da adsorção do carbendazim em diferentes tipos de solos (solos arenosos, solos derivados de sedimento e solos derivados de argila e arena) foi realizado por Paszko⁶⁵. Os resultados experimentais indicaram que o processo de adsorção do carbendazim em todos os solos foi dependente do tempo, inicialmente a adsorção foi rápida e depois de aproximadamente uma hora se tornou lenta. Os dados experimentais mostraram um bom ajuste à isoterma de Freundlich.

O estudo da adsorção do carbendazim nas argilas e em carbono ativado, para a remoção do fungicida em frutas, foi realizado por Giry e colaboradores⁶⁶. A isoterma foi ajustada ao modelo de Langmuir, sendo removido 45% do carbendazim nas frutas.

A adsorção do carbendazim nas argilas foi estudada por Cancela³⁶ e Aharanson³⁵. Os resultados indicaram que a protonação do fungicida esta envolvido no mecanismo de adsorção.

Boudina e colaboradores²⁸ estudaram a fotólise do carbendazim em soluções aquosas com irradiação de luz UV e solar. De acordo com os resultados experimentais, o carbendazim foi estável no escuro e em condições ambientais. Três fotoprodutos foram identificados: 2-aminobenzimidazol, isocianato de benzimidazol e monocarbometoxiguanidina. Esse último produto apresentou grande estabilidade podendo acumular-se no ambiente.

Trabalhos acerca da fotoquímica do carbendazim em solução aquosa foram realizados por e Mazellier²⁷. O carbendazim apresentou propriedades de base fraca e pK_a de $4,53 \pm 0,07$. Ambas as formas do carbendazim apresentaram emissão de fluorescência, cujos comprimentos de onda máximos foram 393 nm para a forma protonada e 305 nm para a neutra. Resultados

semelhantes foram relatados por Boudina²⁸ e Panadés⁷⁸. O fotoproduto majoritário identificado foi o 2-aminobenzimidazol.

1.4.2 Fuberidazole

O Fuberidazole (FB) tem sido utilizado como e como anti-helmíntico, que são fármacos que agem localmente para expelir os vermes do trato gastrointestinal⁶⁷ e é amplamente usado como fungicida.

O espectro de absorção do fuberidazole difere do carbendazim com relação à posição do primeiro estado excitado singlete $\pi\text{-}\pi^*$ (para o vermelho em 28 nm) e maior absortividade molar (aproximadamente duas vezes maior).

O rendimento quântico do fungicida fuberidazole na solução aquosa é 0,96, sendo este independente da polaridade do solvente²⁹.

Na literatura não foi encontrado o estudo da adsorção de fuberidazole no solo e na argila.

O estudo da fotofísica e a fotodegradação do fuberidazole em solução aquosa foi realizado por Melo e colaboradores²⁹. O fuberidazole apresentou propriedade de base franca e $\text{pK}_a = 4,8 \pm 0,1$. Os resultados de fotodegradação indicaram que a degradação é acelerada em meio ácido comparada ao meio neutro.

Lescano e colaboradores³² estudaram a interação entre o fuberidazole e ciclodextrinas. Os espectros da emissão de fluorescência do fungicida ($\lambda_{\text{exc}} = 305 \text{ nm}$) foram semelhantes à da solução aquosa. Este resultado pode ser explicado pelo fato de o fungicida ser independente da polaridade do solvente.

2.OBJETIVOS

2. Objetivos

O presente trabalho apresenta como objetivo o estudo da interação entre os fungicidas carbendazim e fuberidazole e as partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 em suspensão aquosa, visando propor o mecanismo de adsorção entre os fungicidas e as argilas estudadas para poder entender o processo de interação e o reconhecimento das possíveis espécies formadas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. Parte Experimental

3.1 Reagentes utilizados

Os fungicidas utilizados foram utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água proveniente de um sistema Milli- Q da Millipore® (sistema de água ultrapura).

3.1.1 Fungicidas

3.1.1.1 Carbendazim

Procedência: Sigma-Aldrich

Grau de pureza: 97%

Fórmula molecular: $C_9H_9N_3O_2$

Massa molecular: $191,19 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade: 8 mg L^{-1} (pH = 7), 29 mg L^{-1} (pH = 4); 25°C

$pK_a = 4,53$

Figura 7 - Fórmula estrutural do Carbendazim.

3.1.1.2 Fuberidazole

Procedência: Sigma-Aldrich

Grau de pureza: 99%

Fórmula molecular: $C_{11}H_8N_2O$

Massa molecular: $184,20 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilidade: 78 mg L^{-1} , 25°C

$pK_a = 4,8$

Figura 8 - Fórmula estrutural do Fuberidazole

3.1.2 Argilas

Todos os argilominerais utilizados foram adquiridos do “Source Clays Repository of the clays Minerals Society”, University of Missouri-USA.

Foram utilizados a argila montmorilonita natural (SWy-1), a montmorilonita sintética (SYn-1) e a hectorita natural (SHCa-1). As argilas utilizadas foram previamente purificadas segundo procedimento usual no laboratório⁶⁸ e colocadas na forma homoiônica sódica. Na Tabela 2, estão mostradas algumas das propriedades das argilas.

3.2 Equipamentos utilizados

As análises de UV foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000. A região de análise foi de 365nm a 200 nm, com velocidade de varredura de 400 nm/min.

Os estudos de fluorescência dos fungicidas e argilas foram feitos em um fluorímetro Hitachi F-4500. As medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Para a realização dos experimentos de adsorção utilizou-se um banho termostaticado Dubnoff com agitador Orbital T-0532-E1, e a centrífuga Hitachi, Himac CR 20B2.

Os experimentos de fotodegradação foram realizados utilizando um sistema (Figura 9) composto de: (a) lâmpada de Hg/Xe (200W), com respectiva fonte de tensão, (b) filtro de infravermelho, (c) lente focalizadora, (d) monocromador para selecionar o comprimento de onda em 276 nm e (e) cubeta de quartzo com a amostra do fungicida. A fotodegradação foi monitorada usando um espectrofotômetro e HPLC, cromatógrafo Shimadzu modelo LC 10AT equipado com um detector de UV/Vis e uma coluna STR ODS-II PEEK LC-18 (250×4.60 mm, com tamanho de partícula de 5 μm). A fase móvel utilizada foi a mistura de acetonitrila/água (20:80, v/v) fluindo a uma velocidade de 1.00 mL min⁻¹. O volume de injeção foi de 20 μL e o comprimento de onda de trabalho utilizada no análise foi de 276 nm.

As medidas de Difração de Raios-X foram realizados utilizando o difratômetro Rigaku, modelo RU200B, disponível no Instituto de Física de São Carlos, para realização das medidas de espaçamento interbasal das partículas de argila.

Figura 9 – Esquema representando o sistema da fotodegradação do carbendazim.

Tabela 2 - Propriedades das argilas utilizadas⁴⁰.

Argilas/ Propriedades	SWy-1	SHCa-1	Syn-1
Tipo	Montmorilonita Natural SWy-1	Hectorita Natural SHCa-1	Montmorilonita Sintética SYn-1
Origem	Wyoming, U.S.A	Califórnia, U.S.A.	
CTC (meq/100g)	76.4	43.9	70.0-140.0
Área (m ² /g)	31.82	63.19	133.6
% SiO ₂	62,9	34.07	49.7
% Al ₂ O ₃	19,6	0.69	38.2
% MgO	3.05	15.3	0.014
% Fe ₂ O ₃	3,35	0.02	0.023
% FeO	0,32	0.25	-
% MnO	0,006	0.008	-
% Li ₂ O	-	2.18	0.25
% Na ₂ O	1,53	1.26	0.26
% CaO	1,68	23.4	-

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Purificação das argilas

- Agitação, acidificação e centrifugação.

Em 1,5 L de água destilada e deionizada foram dispersos 20g de argila. Submeteu-se a suspensão à agitação constante por um período de aproximadamente 2 h.

A acidificação foi realizada adicionando-se HCl 2 M até pH 3,5, esta etapa tem como principal função a retirada de sais solúveis como por exemplo carbonatos. Após 20 minutos a suspensão resultante foi centrifugada, o sobrenadante descartado e repetida mais duas vezes o mesmo procedimento.

- Agitação, alcalinização e sifonação.

O sedimento centrifugado foi re-suspenso em 1,5 L de água destilada e deionizada. Em seguida aumentou-se o pH da suspensão até 8 com NaOH 2 M, e submeteu-se o sistema a agitação por 30 minutos, em meio básico, as partículas de argila tendem a ficar suspensas. A suspensão foi deixada por 12 horas em repouso, visando com isso separar as partículas de argila de menor tamanho das impurezas por gravitação. Vale ressaltar que o interesse agora é o que fica em suspensão, após este procedimento o sobrenadante foi sifonado; retirando aproximadamente 70% da suspensão e guardado em um béquer de 4L, na suspensão restante foi adicionada água até 1,5 L. Essa operação foi repetida até que o sobrenadante ficasse límpido, ou seja, sem material em suspensão. O resíduo depositado no fundo do béquer foi descartado.

- Acidificação, agitação

Todo o material em suspensão coletado do procedimento anterior foram acidificadas em torno de pH 3,5, sendo então adicionada aproximadamente 300 g de NaCl, para trocar a argila com o cátion Na^+ . A suspensão foi submetida a agitação durante 20 minutos, após esse procedimento a suspensão ficou em repouso até a floculação da argila. O sobrenadante foi descartado.

- Centrifugação, diálise e liofilização.

A argila floculada foi centrifugada usando rotor 29, 10000 rpm, durante 30 minutos. Após este procedimento a argila foi colocada para dialisar em água purificada Millipore, até resultar teste negativo para íons cloreto (Cl^-), utilizando AgNO_3 0,1M. O cloreto pode ser observado em função da seguinte reação (1):

A diálise consiste em colocar a argila em membranas de plástico em forma de tubos, sendo então estes amarrados em suas extremidades com barbante e mergulhados em água purificada Millipore em um béquer de 4L. O processo de separação ocorre por osmose: os íons Cl^- atravessam a membrana plástica que retém a argila para a solução aquosa do béquer até estabelecer o equilíbrio do sistema. O processo de troca de água do béquer é efetuado até resultar teste negativo de Cl^- .

A argila purificada foi secada por liofilização, obtendo-se no final um produto de cor quase branca.

3.3.2 Estudo dos fungicidas carbendazim e fuberidazole em diferentes valores de pH

Para o estudo do comportamento espectral do carbendazim e fuberidazole em solução aquosa em diferentes valores de pH, preparou-se soluções estoque de fungicidas 10^{-4} M em água, contendo 4% de volume de acetonitrila. Soluções aquosas em diferentes erlenmeyer com diferentes valores de pH foram preparados, ajustando-se o pH com HClO_4 e NaOH . Vale

a pena ressaltar que a solução aquosa final continha 0,4% de volume como máximo de acetonitrila.

3.3.3 Preparação da suspensão de argilas contendo os fungicidas.

As amostras foram preparadas a partir de suspensões estoque de argilas e soluções estoque de fungicidas.

Foram preparadas suspensões contendo 0,07g de argila dispersas em água e deixadas sob agitação durante 1 hora e depois o volume foi completado para 25 mL e colocadas sob agitação por um período de aproximadamente 12 horas para obter suspensões estáveis, a concentração final da suspensão foi de 2,8 g L⁻¹. Uma outra suspensão estoque foi preparada a partir da suspensão anterior, diluindo a mesma para 0,15 g L⁻¹. Essa suspensão foi deixada por 90 minutos sob agitação.

Os espectros de absorção das amostras foram registrados utilizando como referência uma suspensão de argila com a mesma concentração que da amostra.

3.3.4 Preparação das amostras do carbendazim e fuberidazole no estudo de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas pela adição de diferentes alíquotas de fungicida em diferentes Erlenmeyers contendo 22,4 mL de suspensão de argila. O volume foi preenchido com água até 25 mL. A concentração final das argilas foi mantida constante em 0,224 g L⁻¹. As concentrações utilizadas dos fungicidas foram ajustadas de acordo com a capacidade de adsorção das diferentes argilas. Depois que o processo de

adsorção atingiu o equilíbrio (298,15 K), o sobrenadante foi separado por centrifugação utilizando centrífuga Hitachi, Himac CR 20B2, a 15000 rpm, durante 60 minutos. A concentração dos fungicidas no sobrenadante foi determinada por espectroscopia UV em 285 nm para o carbendazim e em 306 nm para o fuberidazole. Para o estudo da variação temporal da quantidade adsorvida dos fungicidas, as suspensões de argilas contendo fungicida foram mantidas em banho termostático (298,15 K), sob agitação mecânica durante 24 horas.

3.3.5 Preparação das amostras do carbendazim no estudo de fotodegradação

A fotodegradação do carbendazim foi realizada preparando suspensões de argila 0,15 g L⁻¹ contendo concentrações iniciais de carbendazim de 25 µM em SWy-1 e 4,6 µM em SHCa-1 e SYn-1. Os fotoprodutos durante a irradiação do carbendazim na solução aquosa como na suspensão de argilas foram monitorados por espectrofotometria de UV e fluorescência. As suspensões das amostras irradiadas foram filtradas com um filtro de 0,2 µm de diâmetro, para separar as partículas de argila. A fase aquosa foi analisada usando HPLC com detector UV / Vis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e discussões

4.1. Carbendazim

4.1.1 Estudo espectrofotométrico do carbendazim em solução aquosa e suspensão de argilas

4.1.1.1 Carbendazim em solução aquosa

Os espectros de absorção de carbendazim (MBC) em diferentes valores de pH são apresentados na Figura 10. Acima de $\text{pH} = 6$ os espectros permanecem inalterados, e correspondem à forma neutra do composto. Essa forma é caracterizada pelas bandas de absorção com máximos ao redor de 241, 285 e 293 nm^{27,28}. Conforme o pH diminui, o espectro sofre mudanças, e surgem bandas ao redor de 224, 275 e 281 nm correspondendo ao carbendazim na sua forma protonada^{27,28}. Para $\text{pH} = 3$ essas mudanças já se completaram e o espectro da solução permanece inalterado nas soluções mais ácidas.

Os espectros mostrados na Figura 10 são praticamente idênticos aos espectros determinados por Mazzelier e colaboradores²⁷ e Boudina e colaboradores²⁸, para o carbendazim em solução aquosa. Vale ainda salientar que Maggio e colaboradores³¹ determinaram os espectros do carbendazim em soluções alcalinas e mostraram que em $\text{pH} > 10,8$ predomina a forma aniônica do carbendazim. As mudanças espectrais do carbendazim para diferentes valores de pH estão em concordância com os valores de $\text{pK}_a = 4,53$ ²⁷.

É possível, portanto fazer a distinção entre as duas formas do fungicida, a neutra e a protonada, pela comparação dos seus respectivos espectros de

absorção, principalmente pela banda em 293nm, que aparece claramente no espectro da forma neutra, mas não aparece no espectro da forma protonada.

Figura 10 - Espectros de absorção de MBC em solução aquosa em diferentes valores de pH.

Os espectros de absorção do carbendazim em solução aquosa, em diferentes concentrações são apresentados na Figura 11A. Não foram observadas mudanças nos espectros, indicando que mesmo em concentrações mais altas não há agregação do fungicida.

A Figura 11B mostra a relação linear da absorbância em função da concentração de carbendazim. O coeficiente angular da reta, segundo a lei de Beer, é a absorvidade molar (ϵ) do fungicida, cujo valor experimental calculado foi $14919 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que é similar ao valor reportado na literatura²⁷.

Figura 11- A) Espectros de absorção no UV de MBC em diferentes concentrações. **B)** Variação da intensidade de absorção de MBC em função da concentração no comprimento de onda máxima (285 nm).

4.1.1.2 Carbendazim em suspensão aquosa das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1

Os espectros das suspensões das argilas após a adição do carbendazim estão mostrados na Figura 12. Comparando esses espectros com os determinados para o carbendazim em solução aquosa, observa-se que o carbendazim sofreu protonação. Na suspensão contendo a argila SWy-1, a protonação foi praticamente total, enquanto que nas suspensões contendo as outras argilas, a protonação não foi total, como evidenciado pelas absorções ao redor de 293 nm. A protonação acontece no domínio da argila, pois o pH da fase aquosa nas suspensões foi medido, estando entre 6,0 e 6,5, dependendo da argila, não sendo suficientemente ácido para ocorrer a protonação do fungicida. Foi verificado também que aumentando a concentração da argila na suspensão, mantendo a concentração do carbendazim constante, a intensidade de protonação aumentava (Figura 13). Após centrifugar a

suspensão de argila, não foram detectadas espécies protonadas no sobrenadante (Figura 14), o que confirma que essas espécies estão adsorvidas nas partículas de argila. Resultados semelhantes foram reportados por Karickhoff e colaboradores⁶⁹ que estudaram a interação de vários compostos orgânicos (bases fracas) com argilas, utilizando técnicas espectrofotométricas.

Os espectros de absorção permitiram a detecção de moléculas protonadas dos compostos estudados, devido à interação com as superfícies das argilas.

Cancela e colaboradores³⁶ e Aharonson e colaboradores³⁵ verificaram que o carbendazim adsorve nas partículas de argilas em suspensão aquosa, e sugeriram que a protonação do pesticida está envolvida no mecanismo de adsorção, embora a metodologia utilizada não permitisse a detecção direta das moléculas protonadas.

Figura 12 - Espectros de absorção de UV do carbendazim em água e em suspensões das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 com 0,15 g L⁻¹. Medidas realizadas no instante inicial (t_0).

(a)

(b)

(c)

Figura 13 - Espectros de absorção de UV de (a) carbendazim 20,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em água e em suspensão aquosa de SWy-1, (b) carbendazim 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em água e em suspensão aquosa de SHCa-1 e (c) carbendazim 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em água e em suspensão aquosa de SYn-1. Medidas realizadas no instante inicial (t_0).

Figura 14 - Espectros de absorção de UV de carbendazim 36,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em suspensão aquosa de SWy-1 sem centrifugar e centrifugado.

4.1.2 Avaliação temporal para a interação das moléculas do carbendazim em suspensão aquosa de SWy-1 , SHCa-1 e SYn-1

Quando o fungicida é adicionado na suspensão de argila, as moléculas se adsorvem rapidamente nos espaços interlamelares. Conforme o tempo passa, não se observam mudanças espectrais significativas, mesmo usando suspensões contendo concentrações maiores de carbendazim. O processo de adsorção foi rápido e o equilíbrio foi atingido em menos de 3 minutos. Nas Figuras 15a e 15b observam-se os espectros de absorção do carbendazim na argila SWy-1 0,15 g L⁻¹ em duas diferentes concentrações de carbendazim. Resultados similares foram obtidos na suspensão de argilas SHCa-1 e SYn-1 (Figuras 16a, 16b, 17a e 17b).

(a)

(b)

Figura 15 - Espectros de absorção de Carbendazim (a) 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (b) 22,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em suspensão de argila SWy-1 0,15 g L^{-1} em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).

(a)

(b)

Figura 16 - Espectros de absorção de carbendazim (a) $5,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b) $17,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em suspensão de argila SHCa-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).

(a)

(b)

Figura 17 - Espectros absorção de carbendazim (a) $5,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (b) $17,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em suspensão de argila SYn-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).

4.1.3 Estudo de adsorção do carbendazim nas partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1

Na Figura 18 observam-se as intensidades da absorção do carbendazim na fase aquosa (sobrenadante) depois da centrifugação das partículas de argila em diferentes tempos, indicando que a adsorção é rápida chegando ao equilíbrio em uma hora. Neste experimento não foi possível determinar tempos menores que uma hora porque o tempo mínimo necessário para a centrifugação das amostras foi de uma hora.

Figura 18 - A variação do MBC adsorvido nas partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 com o tempo.

Uma das maneiras de quantificar a massa adsorvida do carbendazim nas argilas é por meio das isotermas de equilíbrio de adsorção. A relação das concentrações de equilíbrio entre o carbendazim adsorvido nas partículas de argila SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 e o remanescente na fase líquida (q_e vs C_e) a 298,15 K, está mostrada na Figura 19(a). Para as três argilas utilizadas, nos valores mais altos de concentração, a massa de carbendazim adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície do adsorvente. De acordo com a classificação de Giles e colaboradores⁷⁰, as isotermas mostradas na Figura 19(a) são do tipo “L”, indicando que o carbendazim tem alta afinidade com as argilas estudadas.

As Tabelas 3,4 e 5, representam os resultados obtidos da adsorção de carbendazim nas argilas estudadas. O C_0 (mol L⁻¹) corresponde a concentração inicial do fungicida adicionada, C_e (mol L⁻¹) é a concentração de equilíbrio do fungicida na fase aquosa. Os resultados experimentais indicaram que a

adsorção do fungicida nas partículas de argila SWy-1 foi cerca de 93 % para $23,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de concentração, e para as argilas SHCa-1 e SYn-1 foram 59% e 54 % para 4,76 e $9,24 \mu\text{mol L}^{-1}$ de concentração respectivamente.

As isotermas da Figura 19 (a) foram ajustadas pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, conforme seus modelos linearizados, indicados nas Equações (4) e (9), respectivamente.

O resultado do modelo linearizado de Langmuir é representado pela Figuras 19 (b) e as constantes são indicadas na Tabela 6. Pela linearização da isoterma segundo o modelo de Langmuir, foram determinados os parâmetros q_{max} (capacidade de adsorção máxima) iguais a 34,4; 5,1 e 8,3 mg de fungicida / g de argila e K_L (constante de Langmuir) iguais a 4,08; 2,58 e 1,5 l/mg para SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 respectivamente, onde se observa o excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo. Enquanto com o modelo de Freundlich, na Equação (9), obteve-se a constante (n) iguais a 3,86, 2,30 e 1,32 e a constante (K_F) iguais a 26,79; 3,66 e 4,59 para as argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 respectivamente. Os valores da constante de “1/n” ($0 < 1/n < 1$) indicaram que o processo de adsorção do carbendazim nas argilas foi favorável⁵⁵.

A partir dos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , verifica-se que a isoterma de Langmuir apresenta-se mais adequada ao processo de adsorção do fungicida nas argilas estudadas.

Na Figura 18a observa-se claramente que a argila montmorilonita SWy-1 tem maior capacidade de adsorção comparada às argilas montmorilonita sintética SYn-1 e a hectorita SHCa-1, sendo estas últimas com capacidades de adsorção similares.

A constante R_L , considerado um indicador da adsorção, foi calculada utilizando a equação (7), obtendo 0,031; 0,253 e 0,264 para SWy-1, SHCa-1 e SYn-1, respectivamente. Os valores indicaram que o processo da adsorção de carbendazim nas argilas estudadas é favorável de acordo ao modelo de Langmuir.

Através da equação (6) foi calculada a variação da energia livre de Gibbs da adsorção do carbendazim nas argilas estudadas. Valores negativos de ΔG° mostrados na Tabela 6, indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável.

Os mesmos dados experimentais também foram ajustados ao modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) linearizada, utilizando a equação (11), a fim de distinguir entre a adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). O bom ajuste dos dados ao modelo pode ser confirmado a partir dos coeficientes de regressão de 0,99, aproximadamente, para as três argilas estudadas. A energia de adsorção (E) foi calculada utilizando a equação (12). A energia de adsorção de carbendazim nas argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 foi de 19,25; 13,32 e 10,82 kJ mol⁻¹, respectivamente. Estes resultados evidenciaram que a adsorção para todos os casos é física. Conforme citado por Somorjai⁷¹ quando a energia de adsorção encontra-se na faixa de 10 a 40 kJ mol⁻¹, a adsorção é considerada física. A adsorção química se caracteriza por energias que excedem de 400 kJ mol⁻¹.

Cancela e colaboradores³⁶, estudaram a adsorção do carbendazim em montmorilonita trocada com diferentes cátions (H⁺, Cu⁺² e Co⁺²). Os resultados experimentais foram ajustados utilizando a isoterma de Freundlich. As capacidades de adsorção foram significativamente menores do que as

mostrados na Tabela 6, como indicadas pelos valores de K_F . As propriedades da argila dependem fortemente do tipo de argila e também de outros fatores como a procedência, a natureza do cátion interlamelar, e do procedimento utilizado na preparação da suspensão, dentre outros. Por isso, a diferença mencionada encontrada nos valores de K_F não chega a surpreender.

Tabela 3 - Concentrações do carbendazim adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SWy-1 0,224 g L⁻¹.

C_o ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	%ADSORÇÃO
23,2	1,60	93,07
27,8	2,10	92,45
32,4	3,14	90,31
39,4	6,42	83,70
46,3	10,03	78,35
51,0	14,14	72,25

Tabela 4 – Concentrações do carbendazim adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SHCa-1 0,224 g L⁻¹.

C_o ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	%ADSORÇÃO
4,76	1,97	58,63
6,22	2,87	53,90
7,94	4,02	49,42
9,53	5,49	42,42
15,8	10,22	35,50
19,0	14,12	25,84

Tabela 5 – Concentrações do carbendazim adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SYn-1 $0,224 \text{ g L}^{-1}$.

$C_o \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$	$C_e \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$	%ADSORÇÃO
7,40	3,44	53,51
9,24	4,22	54,33
11,10	5,41	51,22
14,80	7,89	46,65
18,50	10,50	43,21
22,20	14,70	33,78

Figura 19 - (a) Isoterma de adsorção do carbendazim nas partículas de argila 0,15 g L⁻¹. (b) Modelo linear da isoterma de Langmuir.

Tabela 6 - Parâmetros da isoterma de *Freundlich* e *Langmuir* para a adsorção do carbendazim nas argilas.

argilas	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	Coeficientes de Langmuir				Coeficientes de Freundlich		
		K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	r^2	K_f	N	r^2
SWy-1	33.63	4.08	34.4	0.031	0.99	26.79	3.86	0.97
SHCa-1	32.49	2.58	5.1	0.253	0.99	3.66	2.30	0.99
SYn-1	31.15	1,5	8,3	0.264	0.99	4.59	1.32	0.98

Tabela 7 - Parâmetros da isoterma de *Dubinin-Radushkevich* para carbendazim adsorvido nas partículas de argila.

argilas	Coeficientes de <i>Dubinin-Radushkevich</i> (D-R)			
	E (kJ/mol)	X _{D-R} (mmol/g)	ε (mol ² /J ²)	r ²
SWy-1	19,25	0,109	-1,35x10 ⁻⁹	0,99
SHCa-1	13,32	0,057	-2,82x10 ⁻⁹	0,99
SYn-1	10,82	0,027	-4,27x10 ⁻⁹	0,98

4.1.4 Estudo da emissão de fluorescência do carbendazim em solução aquosa e suspensão de argilas

Na Figura 20 estão mostrados os espectros de emissão do carbendazim ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) em solução aquosa, em diferentes valores de pH. Para pH = 6, o espectro exibe a banda de emissão característica do carbendazim neutro, com λ_{max} em torno de 305nm. Para pH = 5, já se observa uma diminuição da intensidade da banda da espécie neutra, que continua até pH = 3, com deslocamento do λ_{max} para 300nm. Simultaneamente, aparece uma outra banda de emissão, mais larga, entre 330 e 460 nm. Para valores de pH abaixo de 3 o espectro de emissão permanece inalterado. Vale notar a existência de um ponto isobéstico em 348 nm, o que indica que as moléculas de carbendazim neutro estão se transformando em carbendazim protonado conforme o pH diminui. Resultados semelhantes estão reportados na literatura^{31 72}.

Figura 20 - Espectros da emissão da fluorescência do MBC em solução aquosa em diferentes valores de pH ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$).

Na Figura 21 estão mostrados os espectros de emissão do carbendazim nas suspensões de argilas. Para fins de comparação está mostrado também o espectro de emissão em solução aquosa (pH~6), na mesma concentração que nas suspensões. Na suspensão contendo a argila SWy-1 a emissão foi completamente suprimida, e nas suspensões das outras duas argilas houve um significativo aumento nas intensidades de emissão, aproximadamente 4 vezes para a suspensão de SYn-1 e 6 vezes para a contendo SHCa-1, comparado com a solução aquosa.

A emissão do carbendazim medido nas suspensões das argilas SHCa-1 e SYn-1 é composta pela banda característica da espécie neutra com λ_{max} ao redor de 300nm, e por uma outra banda entre aproximadamente 350 e 450 nm que provém das moléculas protonadas do carbendazim.

A argila SWy-1 possui na sua composição um teor de ferro relativamente alto, que provoca a supressão da emissão de compostos orgânicos adsorvidos nas partículas desta argila⁴⁰. Como a argila SWy-1 possui uma alta capacidade de adsorção, todo o carbendazim foi adsorvido nas partículas desta argila, não restando moléculas do composto na fase aquosa, e portanto não se observou nenhuma emissão do carbendazim adsorvido.

É possível também uma contribuição do carbendazim que permaneceu na fase aquosa sem adsorver, entretanto essa contribuição deve ser desprezível, pois a Figura 21 mostra que a intensidade de emissão do carbendazim na fase aquosa é muito menor que quando adsorvido na argila.

Nas condições do experimento, a quantidade de carbendazim adsorvido nas argilas foi calculada utilizando os parâmetros da isoterma de Langmuir, resultando que 94% do carbendazim adicionado à suspensão estavam adsorvidos nas partículas da argila SWy-1, enquanto que 41% e 22% adsorveram nas partículas das argilas SHCa-1 e SYn-1, respectivamente. Nessas argilas somente uma fração do carbendazim está adsorvido, e mesmo assim observou-se um aumento significativo nas intensidades de emissão.

Os rendimentos quânticos do carbendazim em solução aquosa, e adsorvido nas argilas SHCa-1 e SYn-1 foram determinados utilizando a equação 18, excitando as amostras em dois comprimentos de onda diferentes, 254 e 276 nm. O padrão utilizado foi o fenol, com $\phi_p=0,07$ ²⁷.

Os valores de ϕ_f determinados para o carbendazim em solução aquosa são similares aos reportados na literatura para o carbendazim neutro^{27,73}, e são praticamente independentes do comprimento de onda de excitação utilizado. Nas suspensões das argilas o rendimento quântico determinado na verdade é

um rendimento aparente, pois coexistem várias espécies do carbendazim, a neutra na fase aquosa, a neutra adsorvida, e a protonada adsorvida, embora no espectro de emissão predomine a emissão da espécie neutra adsorvida. O valor de ϕ_f na suspensão da argila SHCa-1 é cerca de duas vezes maior que na suspensão da argila SYn-1 e cerca de dez vezes maior que o determinado para o carbendazim na solução aquosa (Tabela 8).

O aumento na intensidade de fluorescência do carbendazim tem sido observado em diferentes meios, por exemplo, formando complexos com ciclo-dextrinas^{31,32,72} e com outros “host molecules” como curcubit[6]uril³³ uma molécula rígida que possui uma cavidade hidrofóbica. Quando complexado com ciclo-dextrinas foi observado um aumento de aproximadamente 2-3 vezes na intensidade de fluorescência comparado com a intensidade em solução aquosa. Quando complexado com o curcubit[6]uril, o aumento foi cerca de 10 vezes, o mesmo que observado com carbendazim em meios micelares³¹.

Saleh e colaboradores³³ propõem que o aumento da fluorescência do carbendazim em meios heterogêneos seja devido a mudança de polaridade no meio em que a molécula se encontra. A energia do estado S_1 seria menor em meios menos polares, fazendo com que o rendimento quântico de emissão aumentasse. De fato, medidas realizadas em solventes como hexano e metanol, mostraram que a emissão do carbendazim é bastante sensível à polaridade. Em hexano, a intensidade de emissão foi cerca de 20 vezes maior do que em água, enquanto que em metanol o aumento foi cerca de 5 vezes em relação a água como mostrado na Figura 22. Entretanto ao se adsorver na superfície de siloxano, a diminuição da polaridade poderia não ser suficiente para causar o aumento da fluorescência do carbendazim adsorvido nas

partículas de argila, sendo também plausível supor que ao se adsorver na argila a molécula do carbendazim fique mais rígida, contribuindo para o aumento no rendimento quântico de fluorescência da molécula.

Figura 21 - Espectros da emissão de fluorescência do MBC 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na suspensão de argilas SWy-1, SYn-1, SHCa-1 0,15 g L^{-1} ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$).

Tabela 8 - Rendimento quântico de fluorescência do carbendazim em água e em suspensão aquosa de SHCa-1 e SYn-1.

	água	SHCa-1			SYn-1		
		0,10g/L	0,15 g/L	0,2 g/L	0,1 g/L	0,15 g/L	0,2 g/L
$\phi_f (\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm})$	0,004	0,05	0,05	0,05	0,03	0,02	0,03
$\phi_f (\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm})$	0,005	0,05	0,05	0,06	0,02	0,03	0,03

Figura 22 - Espectros da emissão de fluorescência do MBC 2 μM em diferentes solventes ($\lambda_{\text{exc}} = 276 \text{ nm}$).

4.1.5 Mecanismo de adsorção do carbendazim em suspensão aquosa de argilas.

A adsorção de carbendazim em argilas envolvendo a protonação tem sido proposta por diferentes autores^{35,36}. Tem sido verificado que a adsorção do carbendazim aumenta conforme a acidez da solução aumenta, até que a partir de certo ponto o aumento da acidez faz a adsorção diminuir. Os resultados têm sido interpretados em termos de um mecanismo composto por um passo onde se tem a protonação da molécula, seguido de uma reação de troca iônica com a argila. A diminuição da adsorção com o aumento da acidez é atribuída à competição com os prótons vindos do ácido. Um outro passo é a adsorção física do carbendazim nas superfícies neutras da argila.

A dispersão das argilas esmectitas em água não é completa, resultando em suspensão partículas formadas por um número de lamelas associadas face a face, denominadas tactoides^{74,75}. Nos tactoides as propriedades das superfícies externas e das regiões interlamelares são diferentes. Na região interlamelar as moléculas de água fortemente polarizadas constituem sítios ácidos⁴³ capazes de protonar bases fracas⁶⁹. O carbendazim pode adsorver fisicamente nas superfícies externas, permanecendo na forma neutra, e pode intercalar nas regiões interlamelares, onde ocorre a protonação. Isto está de acordo com os resultados deste trabalho, onde o pH da fase aquosa na suspensão não era suficiente para protonar o carbendazim e nem para fornecer prótons para a argila. Lombardi e colaboradores⁷⁶ verificaram que os fungicidas thiabendazole e bezimidazole, da mesma família do carbendazim, intercalam nas partículas de montmorilonita. Medidas de IR indicaram que os fungicidas intercalados estavam na forma catiônica (protonada).

Tendo em conta os resultados, na Figura 23 é proposto um esquema para descrever o mecanismo da adsorção do carbendazim nas partículas de argila.

Figura 23 - Processos que ocorrem na adsorção do carbendazim nas partículas de argila.

$\text{MBC}_{(sol)}$ = moléculas de carbendazim na fase aquosa.

$\text{MBC}_{(ext)}$ = moléculas de carbendazim adsorvidas nas superfícies externas das partículas de argila

$\text{MBC}_{(intl)}$ = moléculas de carbendazim adsorvidas nas regiões interlamelares das partículas de argila

$\text{MBC H}^+_{(intl)}$ = moléculas de carbendazim protonadas nas regiões interlamelares das partículas de argila

$\text{H}^+_{(intl)}$ = prótons fornecidos pelas moléculas de água polarizadas nas regiões interlamelares das partículas de argila.

As moléculas de carbendazim podem adsorver nas superfícies externas e nas regiões interlamelares das partículas de argila. Nas superfícies externas o carbendazim adsorve na forma neutra, enquanto que as moléculas de água fortemente polarizadas nas regiões interlamelares provocam a protonação do fungicida. É estabelecido um estado de equilíbrio entre as moléculas de carbendazim na solução e as adsorvidas nas superfícies externas, mas as moléculas adsorvidas nas regiões interlamelares ficam mais estabilizadas devido à protonação, e a reversão desse processo é difícil.

Com os resultados disponíveis não é possível justificar a migração de moléculas adsorvidas nas superfícies externas para as regiões interlamelares. A protonação é rápida, o que justifica de certa forma, a passagem das moléculas da solução para as regiões interlamelares.

4.1.6 Degradação

No ambiente o carbendazim é estável, sendo freqüentemente detectado em águas superficiais. Nestas condições, possui tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de dois meses frente à decomposição, mas na ausência de oxigênio, o $t_{1/2}$ fica igual a 25 meses⁷⁷. É citado que o principal produto da hidrólise do carbendazim é o 2-aminobenzimidazole

A fotodegradação do carbendazim tem sido estudada em diferentes condições, sendo verificado que a estabilidade do carbendazim é diminuída em meio alcalino^{28,78}, e que a presença de O₂ acelera a fotodegradação^{27,28,78}.

O meio no qual a fotólise é realizada exerce uma influencia significativa, como demonstrado por Abdou e colaboradores^{79,80}. A fotodegradação sensitizada do carbendazim foi estudada em MeOH e em solução de HCl 15%,

utilizando azul de metileno como sensitizador (Figura 22). Foram isolados e identificados “dimethyl oxalate”, “2-aminobenzimidazole”, “benzilidazole”, “N,N’dicarboxymethoxyguanidine”, monocarboxymethoxyguanidine, monocarboxymethoxyurea, e “2-guanidinobenzimidazole”. Na fotólise em HCl foram identificados o “2-guanidinobenzimidazole”, o “benzilidazole” (que apareceram também na fotólise em MeOH) e adicionalmente foram isolados e identificados o 2,4’- e o 2,5”-dibenzimidazole, compostos 13 e 14 respectivamente indicados na Figura 24.

Figura 24 - Estudo fotoquímico do carbendazim em solução aquosa de HCl 15%, com azul de metileno como sensitizador⁸⁰.

Recentemente, a degradação fotocatalítica do carbendazim em suspensão de TiO_2 foi estudada por Saien e colaboradores⁸¹. Demonstraram que o fungicida pode ser eficientemente degradado, 90% em 75 min irradiação, sob condições comuns de laboratório (“under mild conditions”). O completo desaparecimento das bandas de absorção ao redor de 282 nm indicou que o

grupo aril (aryl group) da molécula do carbendazim foi eliminado na presença do TiO_2 .

O carbendazim adsorvido nas partículas de argila também sofre foto degradação. A argila acelera o aparecimento de fotoprodutos que absorvem na região entre aproximadamente 290 e 360 nm, como mostrado nas Figuras 25a, 25b e 25c, onde estão mostrados os espectros de absorção, determinados durante a fotólise do carbendazim adsorvido nas partículas da argila SWy-1, SHCa- e SYn-1 em suspensão aquosa. Na Figura 25d, nota-se a ausência da banda de absorção de fotoprodutos na região entre 290 e 360 nm em solução aquosa.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 25 - Variação espectral na região de UV, correspondentes ao MBC 21,8 μM e o fotoproducto em suspensão aquosa das argilas (a) SWy-1, (b) SHCa-1, (c) SYn-1 0,15 g L^{-1} e do (d) MBC 4 μM na solução aquosa durante a fotólise.

Na Figura 26, observa-se maiores intensidades de absorção em 327 nm atribuído ao fotoproducto do carbendazim formado na suspensão de argila SWy-1, comparado às argilas SHCa-1 e SYn-1.

Nos estudos reportados na literatura, não foram detectadas absorções nessa região^{27,81}, fato esse atribuído a posterior degradação dos fotoproductos pela radiação incidente^{27,28}. A argila provavelmente exerce um efeito de estabilização de alguns fotoproductos, da mesma forma que demonstrado para a fotólise sensitizada do carbendazim em meio ácido (Figura 24)⁸⁰. A fotólise do carbendazim em HCl 15% levou a produtos diferentes, que preservam o anel bezimidazole na estrutura dos foto produtos, como por exemplo, o 2,4'- e o 2,5-dibenzimidazole. Produtos com estruturas como essas (ou semelhantes) poderiam absorver na região em que foram detectadas as absorções nos

experimentos com argila. Deve ser notado ainda que na argila as regiões interlamelares possuem sítios com acidez elevada⁴³, o que poderia levar a uma formação de produtos semelhantes a detectada por Abdou e colaboradores⁸⁰.

Figura 26 - Variação da absorbância do fotoproduto em 327 nm em função do tempo de irradiação em suspensão aquosa das argilas SWy-1, SYn-1, SHCa-1.

Ao se colocar a suspensão da argila Syn-1/carbendazim no fluorímetro, pode-se constatar que a própria luz do aparelho atuou degradando o fungicida, causando o aparecimento de bandas de emissão na região entre aproximadamente 340 e 480nm, atribuídas ao fotoproduto (Figura 27). A centrifugação da suspensão mostrou que o fotoproduto estava sendo formado nas partículas de argila (Figura 28), não sendo detectado nenhum sinal de absorção ou de emissão no sobrenadante, que pudesse ser atribuído aos fotoprodutos formados.

Figura 27. Espectros da emissão de fluorescência do MBC na suspensão aquosa da argila SYn-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 276\text{nm}$) . Em diferentes medidas.

Figura 28 - Espectros da emissão de fluorescência do MBC na suspensão aquosa da argila SYn-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ após 24 horas de irradiação com luz UV, amostra sem filtrar e filtrada ($\lambda_{\text{exc}} = 276\text{nm}$) .

A fase aquosa das suspensões foi submetida à análise por HPLC, e foi verificado que as concentrações de carbendazim remanescentes na fase aquosa diminuíram com o tempo de irradiação das suspensões, como mostrado na Figura 29. Na ausência da argila, a irradiação teve um efeito significativamente menor, aproximadamente 20% do carbendazim inicialmente presente degradou, enquanto que nas suspensões das argilas, a degradação chegou a aproximadamente 75%, após 24 horas de irradiação.

Na Figura 30, observa-se os tempos de retenção determinados por HPLC da mistura da solução padrão contendo carbendazim, benzimidazole e 2-aminobenzimidazole.

Os prováveis produtos de degradação do carbendazim citados na literatura^{27,77}, o 2-amino benzimidazole e o benzimidazole não foram identificados na fase aquosa nas análises por HPLC após 24 horas de irradiação como pode ser observado nas Figuras 31(a), (b), (c) e (d).

Como a fotodegradação acontece para o carbendazim adsorvido na argila, a diminuição da concentração do carbendazim na fase aquosa das suspensões é de certa forma um efeito inesperado. Mas considerando sob o ponto de vista ambiental, esse efeito é de grande importância.

Figura 29 - Intensidade relativa de MBC remanescente na fase aquosa versus tempo de irradiação em $\lambda = 276\text{nm}$.

Figura 30 - Cromatograma da mistura da solução padrão contendo carbendazim, benzimidazole e 2-aminobenzimidazole.

Figura 31 - Cromatogramas da fotodegradação do carbendazim 4,6 μM na (a) solução aquosa e na fase aquosa das suspensões de argilas (b) SHCa-1, (c) Syn-1 e (d) SWy-1 submetido a irradiação.

4.2 Fuberidazole

4.2.1 Estudo espectrofotométrico do fuberidazole em solução aquosa e suspensão de argilas

4.2.1.1 Fuberidazole em solução aquosa

Na Figura 32 observa-se os espectros de absorção do fuberidazole (FB) em diferentes valores de pH. Acima de pH 5,5, os espectros permanecem inalterados, com bandas características ao redor de 245, 306 e 320 nm que correspondem à molécula neutra. Conforme o pH vai diminuindo para 4, nota-se um deslocamento das bandas para o vermelho, devido ao aparecimento de espécies protonadas, com intensidades máximas de absorção ao redor de 255, 314 e 329 nm. Em valores de pH menores de 2, pode ser visto que os espectros das espécies protonadas permanecem praticamente inalterados. Desta forma, podem-se distinguir claramente as duas formas do fungicida, a neutra e a protonada, pela comparação de seus espectros de absorção, principalmente pela banda em 329 nm, que aparece no espectro da forma protonada, mas não aparece no espectro da forma neutra.

Os espectros mostrados na Figura 32 são praticamente idênticos aos espectros determinados por Melo e colaboradores²⁹ e por Lopes e colaboradores³⁴ para o fuberidazole em soluções aquosas. As mudanças espectrais do fuberidazole para diferentes valores de pH estão em concordância com o valor de $pK_a = 4,8^{29}$.

Figura 32 - Espectros de absorção do FB em solução aquosa em diferentes valores de pH. Inserido a variação da absorbância em 329 nm em função do pH da solução.

Os espectros de absorção no UV do fuberidazole em diferentes concentrações em solução aquosa são apresentados na Figura 33A. A Figura 33B mostra a relação linear entre a absorbância e a concentração do fungicida. O coeficiente angular da reta, segundo a lei de Beer, é a absortividade molar (ϵ) do fungicida, o valor experimental calculado foi $30220 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que é semelhante ao valor reportado na literatura³⁴.

Nos espectros de absorção do fuberidazole, na solução aquosa (Figura 33A), não foram observadas mudanças nos espectros ao aumentar as concentrações, indicando que não há formação de agregados.

Figura 33 - A) Espectros de absorção de UV do fuberidazole em diferentes concentrações. **B)** Variação da intensidade de absorção do fuberidazole em função da concentração no comprimento de onda máxima de 306 nm.

4.2.1.2 Fuberidazole em suspensão aquosa das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1.

Foram utilizadas as argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1, pois possuem propriedades diferentes, umas das outras.

A argila SWy-1 é uma montmorilonita natural do tipo 2:1 proveniente de Wyoming e tem propriedades interessantes. Em suspensão as partículas da argila ficam na forma de tactóides, com grande área interna (interlamelar) disponível para a adsorção das moléculas do fungicida.

A argila SYn-1 (Barasym SSM-100) é uma montmorilonita sintética do tipo 2:1 que apresenta camadas dioctaédricas expansíveis e não expansíveis aleatoriamente (inter-estratificada).

A argila SHCa-1 é uma hectorita natural do tipo 2:1, que contem átomos de magnésio ao invés de alumínio na camada octaédrica, sendo portanto uma argila trioctaédrica. As substituições isomórficas acontecem na camada octaédrica onde íons Mg^{2+} são substituídos por Li^+ .

Na Figura 34 (a) e (b), estão mostrados espectros de absorção do fuberidazole na suspensão de argilas em duas diferentes concentrações. Quando o fungicida foi adicionado a suspensão das diferentes argilas, nota-se, no instante inicial, que os espectros ficam semelhantes aos determinados em solução aquosa ácida. Observa-se que a banda característica da espécie protonada do fuberidazole na solução ácida em 229 nm foi deslocada para 338 nm quando foi adicionado na suspensão aquosa de argilas. Portanto, é possível distinguir as duas espécies, a neutra em 306 nm e a protonada em 338 nm na suspensão das argilas. Vale ressaltar, que no espectro da espécie

protonada adsorvida nas partículas de argila aparece a banda em 338 nm. Essa banda de absorção não aparece para as espécies neutras.

A Figura 34a mostra maiores intensidade da banda em 338 nm na argila SWy-1, indicando que nesta argila a protonação ocorre com maior extensão comparada às outras argilas.

Na Figura 34b, nota-se um pequeno ombro em 312 nm na suspensão das argilas SHCa-1 e SYn-1, contendo maiores concentrações de fungicida, que poderia ser atribuído à espécie neutra do fuberidazole adsorvida nas superfícies externas das argilas. Três espécies do fungicida podem estar presentes na suspensão das argilas estudadas: a neutra não adsorvida, a neutra adsorvida nas superfícies externas e a protonada adsorvida nas regiões interlamelares. A absorção em 306 nm é atribuída a espécie neutra não adsorvida, em 338 nm é atribuída a espécie protonada, e em 312 nm, portanto, seria atribuída a espécie neutra adsorvida na superfície externa das partículas da argila.

Figura 34 - Espectros de absorção de UV do fuberidazole (a) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b) $17,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água e em suspensões das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$. Medidas realizadas no instante inicial (t_0).

Foram realizados experimentos para o estudo temporal dos espectros de absorção do fuberidazole em duas concentrações na suspensão aquosa das argilas SWy-1, SYn-1 e SHCa-1 durante 24 horas.

Nas Figuras 35 (a) e (b), são mostrados os espectros de fuberidazole adsorvidos em SYn-1 ($0,15 \text{ g L}^{-1}$) em diferentes tempos e para diferentes concentrações do fungicida. A medida que o tempo passa, uma variação espectral muito pequena ocorre para as duas concentrações utilizadas do fungicida na suspensão da argila. Após aproximadamente 10 minutos não se observa mudanças nos espectros. Com concentrações do fungicida menores que $4 \mu\text{M}$, verifica-se que a banda referente à espécie neutra em 306 nm não é observada, indicando que ocorre rapidamente a adsorção das moléculas do fuberidazole nas regiões interlamelares imediatamente disponíveis. Com o aumento da concentração do fungicida (Figura 35b), o máximo de absorção em 306nm referente à espécie neutra é observado, mostrando que ocorre a saturação dos sítios interlamelares. Resultados semelhantes às pequenas mudanças espectrais foram também observados nos estudos realizados na interação de Resazurina⁸² (corante aniônico) e azul de metileno⁸³ (corante catiônico) na suspensão da argila SYn-1.

Após aproximadamente 1 hora da adsorção de fuberidazole nas partículas da argila SWy-1, não se observam mudanças espectrais, como pode ser verificado nas Figuras 36 (a) e (b). Na Figura 36b, nota-se claramente as alterações espectrais significativas associadas à diminuição das intensidades de absorção em 306 nm e 312 nm, atribuídas às espécies neutra do fuberidazole na fase aquosa e a adsorvida nas superfícies externas das partículas da argila SWy-1, e o aumento da intensidade da absorção em 338

nm referente a espécie protonada. Dessa forma, podemos verificar a migração das moléculas neutras do fungicida para as regiões internas dos tactoides, onde ocorre a protonação dessas moléculas devido a presença de sítios ácidos nessa região. No entanto, na argila SYn-1 não foram observadas essas variações espectrais significativas, sugerindo que o processo de migração do fungicida ocorre em menor extensão.

(a)

(b)

Figura 35 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b) $15,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ em suspensão de argila SYn-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).

(a)

(b)

Figura 36 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b) $35,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ em suspensão de argila SWy-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em minutos (m) e horas (h).

Na Figura 37a, nota-se que as moléculas do fuberidazole sofreram protonação no instante inicial depois de ser adicionado na suspensão de SHCa-1. Após 24 horas de interação do fungicida com as partículas da argila hectorita, observou-se claramente o aumento da intensidade de absorção em 338 nm, atribuído a espécie protonada. Uma observação importante é que as suspensões exibiram floculação em tempos maiores de 30 minutos. Isto indica que o processo de interação partícula-partícula pode ser importante para influenciar o comportamento espectral do sistema.

Na Figura 37b, os espectros de absorção na suspensão de argila SHCa-1 contendo concentrações maiores de fuberidazole, apresentaram também variações espectrais significativas, atribuídas a migração das espécies neutras

do fungicida da fase aquosa e a adsorvida na superfície externa da argila para as regiões internas das partículas de argila, por causa da diminuição da intensidade de absorção em 306 nm e 312nm e o aumento da banda de absorção em 338 nm.

A principais diferenças entre os sistemas FB/SWy-1, FB/SHCa-1 e FB/SYn-1, estão relacionadas com as propriedades de cada uma das argilas.

A argila SWy-1, apresenta regiões interlamelares disponíveis para a intercalação do fungicida e maior extensão das regiões internas, isto faz com que as partículas de SWy-1 tenham uma grande capacidade de adsorver o fungicida.

A argila SYn-1 como mencionado anteriormente é uma montmorilonita sintética tipo 2:1, mas que apresenta camadas dioctaedricas expansíveis e não expansíveis aleatoriamente (inter-estratificada). Portanto, a argila SYn-1 tem menor capacidade de expansão comparado a argila SWy-1, dificultando a intercalação do fungicida.

A argila SHCa-1 é uma argila hectorita natural expansível do tipo 2:1, e estudos realizados pelo grupo de fotoquímica do IQSC/USP utilizando o corante azul de metileno em suspensão de SHCa-1⁸³ mostraram que a banda referente aos agregados do corante (565nm) é mais intensa quando comparada as obtidas em suspensões de SWy-1, sugerindo que as partículas de SHCa-1 são maiores. A migração das moléculas do corante para os espaços interlamelares ocorreu em menor escala em relação à SWy-1, indicando que os sítios ácidos estão menos disponíveis nas partículas dessa argila.

Por outro lado, observa-se o processo de interação partícula-partícula nas partículas de SHCa-1, esse processo pode estar influenciando a migração das moléculas do fungicida da fase aquosa e as adsorvidas na superfície externa das partículas de SHCa-1 para as regiões interlamelares disponíveis.

Portanto, a maior adsorção do fungicida nas partículas de SWy-1, é devida a disponibilidade de intercalação e a maior extensão das regiões internas comparada às outras argilas, ocorrendo a protonação das moléculas do fungicida. Essa disponibilidade de superfícies, aliadas a maior estabilidade adquirida pelas moléculas do fungicida quando são protonadas, sugere que o processo predominante de adsorção do fungicida nas partículas da argila é a protonação.

(a)

Figura 37 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) $4,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (b) $15,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ em suspensão de argila SHCa-1 $0,15 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos expresso em horas (h).

4.2.1.3 Mecanismo de adsorção de Fuberidazole na suspensão aquosa de argilas

Um esquema geral que representa as mudanças espectrais observadas na adsorção do fuberidazole (FB) nas argilas é mostrado na Figura 38. As moléculas de FB podem adsorver nas superfícies externas e nas regiões interlamelares das partículas de argila.

Quando se utilizou concentrações de FB mais diluídas nas suspensões das argilas, as moléculas do fungicida migraram rapidamente (10 minutos) para as regiões interlamelares, observando-se os processos “2” e “4”. Os processos

“1” e “3” não foram observados. Devido a que esses processos se completam em um tempo muito curto (Figura 38).

Com concentrações maiores de fungicida nas suspensões das argilas SWy-1, SYn-1 e SHCa-1, foram observadas variações espectrais atribuída a migração das espécies neutras da soluções aquosa (306 nm) e a adsorvida na superfície externa (312 nm) para as regiões internas (338 nm) dos tactoides das argilas, indicando que o fungicida sofreu protonação. Os processos “1”, “2”, “3” e “4” foram observados, sendo os processos “3” e “4” predominantes na adsorção do FB na argila SWy-1 (Figura 38).

Figura 38 - Processo geral da adsorção de fuberidazole nas partículas das argilas.

Onde:

$FB_{(sol)}$ = moléculas de fuberidazole na fase aquosa.

$FB_{(ext)}$ = moléculas de fuberidazole adsorvidas nas superfícies externas das partículas de argila

$FB_{(intl)}$ = moléculas de fuberidazole adsorvidas nas regiões interlamelares das partículas de argila

$FBH^+_{(intl)}$ = moléculas de fuberidazole protonadas nas regiões interlamelares das partículas de argila

$H^+_{(intl)}$ = prótons fornecidos pelas moléculas de água polarizadas nas regiões interlamelares das partículas de argila.

4.2.2 Estudo da emissão de fluorescência do fuberidazole em solução aquosa e suspensão de argilas.

Figura 39 - Espectros da emissão da fluorescência do fuberidazole em solução aquosa em diferentes valores de pH ($\lambda_{exc} = 306 \text{ nm}$).

Na Figura 39 estão mostrados os espectros de emissão do fuberidazole ($\lambda_{\text{ex}} = 306 \text{ nm}$) em solução aquosa, em diferentes valores de pH. Acima de $\text{pH} = 5,5$, o espectro exibe bandas de emissão característica do fuberidazole neutro, com λ_{max} em torno de 326, 342 e 354 nm. Para $\text{pH} = 4$, já se observa uma diminuição da intensidade das bandas da espécie neutra (326 e 342 nm), que continua até $\text{pH} = 2$. Para valores de pH abaixo de 2 o espectro de emissão permanece inalterado com λ_{max} ao redor de 335, 354 e 375 nm. Resultados semelhantes estão reportados na literatura³⁴. Em soluções com pH menores de 2, é possível distinguir claramente que as espécies protonadas não emitem em 326 nm.

As mudanças espectrais do fuberidazole para diferentes valores de pH estão em concordância com a literatura³⁴.

Figura 40 - Espectros da emissão de fluorescência do fuberidazole 5 μM na suspensão de argilas SWy-1, SYn-1, SHCa-1 0,15 g L^{-1} ($\lambda_{\text{exc}} = 306 \text{ nm}$). Medidas realizadas no instante inicial (t_0).

Na Figura 40, observam-se os espectros de emissão do FB nas suspensões de argilas. Na suspensão contendo a argila SWy-1, a emissão foi completamente suprimida, indicando a total adsorção do fungicida nas partículas da argila. A argila SWy-1 apresenta um maior teor de ferro comparado às outras argilas, sendo o ferro um eficiente supressor da emissão da fluorescência das moléculas do fungicida adsorvidas nas partículas da argila.

Nas suspensões das argilas SHCa-1 e SYn-1 houve uma significativa diminuição nas intensidades de emissão. Nota-se claramente a emissão predominante da forma protonada, com banda de absorção máxima deslocada para 357 nm aproximadamente, e a intensidade de emissão da forma neutra com $\lambda_{\text{max}} = 326\text{nm}$. Portanto, os espectros mostram claramente moléculas do fungicida da forma protonada adsorvidos nas partículas da argila, e espécies da forma neutra na fase aquosa da suspensão das argilas SHCa-1 e SYn-1.

A intensidade da emissão de fluorescência do fuberidazole nas argilas SYn-1 e SHCa-1 não aumentou, o resultado foi contrario comparado ao fungicida carbendazim, porque o efeito da conjugação da molécula do fuberidazole no estado fundamental e no primeiro estado excitado (S^1), faz que fique mais rígida conforme é indicado na literatura²⁹. Essa geometria rígida não favorece o aumento da intensidade da emissão de fluorescência, quando as moléculas do fungicida são adsorvidas nas partículas das argilas SHCa-1 e SYn-1.

Quando uma molécula com geometria não rígida é adsorvida nas partículas das argilas, seus movimentos são mais restritos, tornando-se

limitada a rota de desativação de energia não radiativa, aumentando o rendimento quântico, e dessa maneira, a intensidade da fluorescência.

O rendimento quântico do fuberidazole na solução aquosa é 0,96²⁹, que indica a causa da diferença do resultado dos espectros de emissão do fuberidazole na suspensão de SHCa-1 e SYn-1, comparado ao fungicida carbendazim com rendimento quântico ao redor de 0,004^{27,73}. Rendimentos quânticos com valores altos (valor máximo 1), têm a rota de desativação radiativa, como rota principal de desativação da emissão da fluorescência. Assim, a intensidade da fluorescência é alta.

Portanto, os espectros de emissão do fuberidazole, no instante inicial, mostraram que uma porção das moléculas adsorveram nas regiões interlamelares das argilas SHCa-1 e SYn-1 e o total das moléculas do fungicida foram intercaladas nos tactoides da argila SWy-1 0,15 g L⁻¹, usando uma concentração de 5 µM do fungicida.

4.2.3 Estudo de adsorção do fuberidazole nas partículas das argilas SWy-1, SHCa-1 e SYn-1.

As Tabelas 9, 10 e 11 representam os resultados obtidos para a isoterma de adsorção do FB. Os valores de C_o (mol L⁻¹) correspondem a concentração inicial do fungicida adicionada e C_e (mol L⁻¹) a concentração de equilíbrio do fungicida na fase aquosa.

Os resultados da adsorção do fungicida nas argilas indicaram que em concentrações de 11 - 44 µmol L⁻¹ de FB foi adsorvido na argila SWy-1 cerca de 90 a 98 %, em concentrações de 2,5 – 8,8 µmol L⁻¹ foi adsorvido na argila

SHCa-1 ao redor de 82 a 89 % e em concentrações de 2,4 – 12,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi adsorvido na argila SYn-1 cerca de 84 a 88 % aproximadamente.

Observa-se, na Figura 41a, que as isotermas de adsorção do FB nas argilas classificam-se como o do tipo L. Este tipo de isoterma sugere que as argilas estudadas apresentaram comportamento favorável para o processo de adsorção do fuberidazole nas argilas, de acordo com o sistema de classificação de isotermas de Giles e colaboradores⁷⁰.

(a)

(b)

Figura 41 - (a) Isoterma de adsorção do fuberidazole nas partículas de argila 0,15 g L⁻¹. (b) Modelo linear da isoterma de Langmuir.

Tabela 9 - Concentrações do fuberidazole adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SWy-1 0,224 g L⁻¹.

C _o (μmol L ⁻¹)	C _e (μmol L ⁻¹)	%ADSORVIDO
10,98	0,29	97,36
16,46	0,36	97,81
21,95	0,43	98,00
27,44	0,56	97,96
38,42	2,54	93,39
43,90	4,20	90,43
49,39	6,85	86,13
54,88	10,82	80,28
60,37	15,12	74,95
65,86	19,42	70,51
71,34	27,03	62,11

Tabela 10 - Concentrações do fuberidazole adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SHCa-1 $0,224 \text{ g L}^{-1}$.

$C_o \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$	$C_e \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$	%ADSORVIDO
2,52	0,39	84,52
5,03	0,53	89,46
7,55	0,96	87,28
8,81	1,58	82,07
12,80	3,44	73,13
15,10	4,83	68,01
17,61	6,71	61,90
20,13	8,86	55,99
22,64	10,92	51,77

Tabela 11 - Concentrações do fuberidazole adicionado à suspensão de argila (C_o), de equilíbrio na fase aquosa (C_e) e a porcentagem adsorvida nas partículas de argila SYn-1 $0,224 \text{ g L}^{-1}$.

$C_o \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$	$C_e \text{ (}\mu\text{mol L}^{-1}\text{)}$	%ADSORVIDO
2,42	0,33	86,36
4,85	0,59	87,84
7,27	0,82	88,72
9,70	1,22	87,23
12,12	1,91	84,24
14,54	3,01	79,30
19,39	5,19	73,23
21,82	7,51	65,58

As isotermas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e de Freundlich, conforme as Equações (4) e (9), respectivamente. A Figura 41 (b) representa o gráfico de C_e/q_e versus C_e evidenciando uma reta e aplicando-se uma regressão linear, aos dados experimentais, foram determinados os parâmetros $q_{\max}$ (capacidade de adsorção máxima) iguais a 38,02, 10,75 e 14,93 mg de fungicida / g de argila e K_L (constante de Langmuir) iguais a 9,02, 4,04 e 3,05 l/mg para os sistemas FB/SWy-1, FB/SHCa-1 e FB/SYn-1 respectivamente. Enquanto com o modelo de Freundlich, usando a Equação (9), obteve-se a constante (n) de 2,86, 1,88 e 1,29 e (K_F) de 36,31, 10,35 e 18,20 para os sistemas FB/SWy-1, FB/SHCa-1 e FB/SYn-1 respectivamente.

A constante R_L foi calculada utilizando a equação (7), sendo iguais a 0,051, 0,347 e 0,422 para SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 respectivamente. Os valores indicam (Tabela 1) que o processo de adsorção do fuberidazole nas argilas estudadas é favorável de acordo ao modelo de Langmuir.

A energia livre de adsorção foi calculada através da equação (6). Valores negativos de ΔG° mostrados na Tabela 12, indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável.

Comparando os parâmetros dos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir do FB nas argilas, a capacidade de adsorção da argila SWy-1 foi maior que as argilas SHCa-1 e SYn-1, sendo as capacidades de adsorção de SHCa-1 e SYn-1 semelhantes.

A partir dos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , verifica-se que a isoterma de Langmuir ajusta melhor ao processo de adsorção do fungicida nas argilas estudadas. Na Tabela 12 estão mostrados os resultados dos parâmetros das linearizações das isotermas para ambos os modelos.

Tabela 12 - Parâmetros da isoterma de Freundlich e Langmuir de fuberidazole adsorvido nas partículas de argila.

argilas	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	Coeficientes de Langmuir				Coeficientes de Freundlich		
		K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	r^2	K_f	n	r^2
SWy-1	35,55	9,20	38,02	0,051	0.99	36,31	2,86	0.90
SHCa-1	33,51	4,04	10,75	0,347	0.99	10,35	1,88	0.91
SYn-1	32,82	3,05	14,93	0,422	0.99	18,20	1,29	0.96

Os mesmos dados experimentais também foram ajustados ao modelo da isoterma de Dubinin- Radushkevich (D-R) linearizada, a fim de distinguir entre a adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). Os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo, que pode ser confirmado a partir dos coeficientes de regressão de 0,99, aproximadamente, para as três argilas estudadas. A energia de adsorção (E) foi calculada utilizando a equação (12). A energia de adsorção do carbendazim nas argilas foi de 20,87; 22,32 e 17,50 kJ mol⁻¹ para SWy-1, SHCa-1 e SYn-1 respectivamente. Estes resultados evidenciaram que a adsorção para todos os casos é física (Tabela 13).

O processo de adsorção foi estudado utilizando espectrofotometria de absorção de UV. Foram determinados os espectros de absorção da suspensão de argilas contendo o fungicida e do sobrenadante depois da centrifugação das partículas das argilas. Os espectros mostram que quando a regiões internas das partículas das argilas foram saturadas, observou-se a formação do patamar das isotermas de adsorção. Dessa forma, este resultado indica que existe uma correlação entre a saturação das argilas e a saturação dos sítios ácidos no processo de adsorção do fungicida nas argilas.

Tabela 13 - Parâmetros da isoterma de *Dubinin-Radushkevich* de fuberidazole adsorvido nas partículas de argila.

argilas	Coeficientes de <i>Dubinin-Radushkevich</i> (D-R)			
	E (kJ/mol)	X _{D-R} (mmol/g)	ε (mol ² /J ²)	r ²
SWy-1	20,87	0,116	-1,15x10 ⁻⁹	0,99
SHCa-1	22,32	0,021	-1,00x10 ⁻⁹	0,99
SYn-1	17,50	0,045	-1,63x10 ⁻⁹	0,99

Nas Figuras 42a, 43a e 44a, nota-se o crescimento da banda em 312 nm com o aumento da concentração do fuberidazole na suspensão de argilas, atribuído a espécie neutra adsorvida nas áreas externas das partículas das argilas, porem, esse processo não influenciou no perfil das isotermas de adsorção do fuberidazole nas argilas. Devido a que existem áreas internas significativamente maiores que as externas de um tactoide para a adsorção do fungicida. Nas áreas internas (interlamelares) dos tactoides as moléculas do fungicida são protonados ficando mais estabilizadas e a reversão é difícil.

(a)

(b)

Figura 42 - Espectros de absorção de fubridazole (a) antes e (b) depois da centrifugação das partículas de argila SWy-1 $0,224 \text{ g L}^{-1}$ em suspensão aquosa a 25°C no equilíbrio.

Figura 43 - Espectros de absorção de fuberidazole (a) antes e (b) depois da centrifugação das partículas de argila SHCa-1 $0,224 \text{ g L}^{-1}$ em suspensão aquosa a 25°C .

(a)

(b)

Figura 44 - Espectros de absorção de fubridazole (a) antes e (b) depois da centrifugação das partículas de argila SYn-1 $0,224 \text{ g L}^{-1}$ em suspensão aquosa a 25°C .

4.2.4 Difração de raios - X

Os difratogramas de raios - X têm como objetivo verificar os espaçamentos interbasais das argilas. Estes determinam as distâncias entre os planos ou lamelas da argila que foi adsorvida com o fungicida.

Os difratogramas da argila SWy-1 e das modificadas FB/SWy-1 preparadas com 0,02 e 0,06 mg de fungicida/ g de argila estão mostrados na Figura 45.

Figura 45 – Difratogramas de raios – X da argila SWy-1 e de FB/SWy-1.

Os valores das distâncias interbasais foram calculados pela lei de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda dos raios difratados, d é a distância interbasal, θ é o ângulo de Bragg. Os valores das distâncias interbasais calculados estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores das distâncias interbasais da argila SWy-1, e da argila FB/SWy-1.

Argila	2 θ (°)	d(001) (Å)
SWy-1	7,72	11,49
FB/SWy-1 (0,02 mg/g)	7,01	12,62
FB/SWy-1 (0,06 mg/g)	6,81	12,89

O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula e com o grau de inclinação que a mesma apresente em relação ao plano da argila. Este deslocamento do pico devido ao aumento da distância interbasal com a adsorção do fungicida evidencia assim a intercalação do fungicida nas regiões interlamelares da argila.

Os resultados das análises por difração de raio – X mostraram um aumento no espaçamento interbasal da argila intercalada com o fuberidazole em relação aos espaçamentos interbasais das argilas sem interação com o fungicida.

Lombardi (2006)⁷⁶ determinou a distância interbasal (d_{001}) do thiabendazole, um fungicida de estrutura similar ao fuberidazole, sendo esse valor similar ao determinado neste trabalho.

5. CONCLUSÕES

5. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- 1- As medidas espectrofotométricas permitiram monitorar as mudanças espectrais que acontecem quando o MBC é adsorvido nas partículas de argilas em suspensão aquosa. O principal processo é a rápida protonação das moléculas do fungicida, que deve acontecer nas regiões interlamelares das partículas das argilas.
- 2 - Os resultados experimentais foram bem ajustados pelas isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, os quais indicam haver alta afinidade entre os fungicidas MBC e FB com as argilas estudadas.
- 3- A capacidade de adsorção foi maior na argila SWy-1 comparada às argilas SHCa-1 e SYn-1, sendo estas ultimas com capacidade de adsorção similares para os dois fungicidas estudados.
- 4- Ao se adsorver o MBC nas partículas das argilas SHCa-1 e SYn-1, a intensidade de emissão de fluorescência do MBC aumentou significativamente. Nos espectros de emissão apareceu tanto a banda devido à forma neutra adsorvida como as bandas devido à forma protonada do fungicida. A emissão das moléculas do MBC adsorvidas nas partículas da argila SWy-1 foi completamente suprimida.
- 5- Nos espectros de absorção do FB na suspensão das argilas foram observadas variações espectrais atribuídas a migração das espécies neutras da solução aquosa (306 nm) e a adsorvida na superfície externa (312 nm) para as regiões internas (338 nm) dos tactoides das argilas, evidenciando a protonação das moléculas do fungicida.

6- Nos espectros de emissão do FB nas argilas SHCa-1 e SYn-1 foi detectada tanto a banda devido à forma neutra em 326 nm como a forma protonada com banda de absorção máxima deslocada para 357 nm aproximadamente. A intensidade de emissão do FB foi significativamente diminuída na suspensão das argilas SHCa-1 e SYn-1. Na argila SWy-1 foi completamente suprimida.

7- Os espectros de absorção do FB nas partículas das argilas e as isotermas de adsorção indicaram que existe uma correlação entre a saturação das argilas e a saturação dos sítios ácidos no processo de adsorção.

8- A fotodegradação do MBC foi significativamente acelerada quando foi adsorvido nas partículas das argilas, em comparação com a fase aquosa. Foi possível determinar os espectros de absorção e de emissão dos fotoprodutos formados na argila. Em solução aquosa e em outros meios reportados na literatura, não foram detectadas bandas de absorção e de emissão nas mesmas regiões do espectro.

9- A argila forneceu um meio no qual os fotoprodutos do MBC ficaram estabilizados, provavelmente devido à interação com os sítios ácidos presentes nas partículas das argilas.

10- Um mecanismo geral (Figura 45) foi proposto para explicar a interação entre os fungicidas (carbendazim e fuberidazole) e as partículas de argila em suspensão aquosa.

Na superfície externa das partículas da argila o MBC adsorve na forma neutra, enquanto o MBC é protonado nas regiões internas dos tactoides. Com os resultados disponíveis não é possível justificar a migração de moléculas adsorvidas nas superfícies externas para as regiões interlamelares. A

protonação é rápida, justificando a passagem das moléculas da solução para as regiões interlamelares.

Os resultados mostraram a migração das moléculas neutras do FB da solução aquosa e a adsorvida na superfície externa para as regiões internas dos tactoides das argilas, indicando que o fungicida foi protonado.

Figura 46 – Esquema representando o mecanismo geral para a interação entre os fungicidas (A) carbendazim e (B) fuberidazole com as argilas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. Referências Bibliográficas

1. RIBEIRO M.L.; LOURENCETTI, C; PEREIRA, S.Y.; DE MARCHI, M.R.R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação Preliminar. **Química Nova**, v. 30, p. 688-694, 2007.
2. LEISTRA, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 26, p. 369-389, 1989.
3. DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, v. 130, p. 299-338, 1992.
4. WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in ground-water in Britain. **International Journal of Environment**, v. 6, p. 55-62, 1996.
5. KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLION, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 558-566, 1998.
6. MATTOS, L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 9, p.103-124, 1999.
7. SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 217 - 236, 2000.
8. BAILEY G.W.; WHITE J.L.; ROTHBERG T. Adsorption of organic herbicide by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 32, p. 222-234, 1968.
9. LAGALY G., Pesticide-clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 205 - 209, 2001.

-
-
10. WEBER J.B.; WEED S.B. Adsorption and desorption of diquat, paraquat and prometone by montmorillonitic and kaolinitic clay minerals. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 32, p. 485-487, 1968.

 11. NIR, S.; NAHHAL, E.L.; UNDABEYTIA, T.; RYTWO, G.; POLUBESOVA, T.; MISHAEL, Y.; RABINOVITZ, U.; RUBIN, B. Clays and Pesticides. In: **Handbook of clay science, developments in clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. v. 1, p. 677- 691.

 12. CORNEJO, J.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; ULIBARRI, M. A. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. **Clay Minerals**, v. 43, p. 155–175, 2008.

 13. YUBIN S.I.; WANG, S.; ZHOU, D.; CHEN, H. Adsorption and Photo-reactivity of Bensulfuron-Methyl on Homoionic Clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 52, p. 742-748, 2004.

 14. SELVAMA P. P.; PREETHI S.; BASAKARALINGAM P.; THINAKARAN, N.; SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 39–44, 2008.

 15. MARGULIES L.; STERN T.; RUBIN B.; Slow release of s-ethyl dipropylcarbamothioate from clay surfaces. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1223-1227, 1994.

 16. EL-NAHHAL, Y.; NIR, S.; POLUBESOVA, T.; MARGULIES, L.; RUBIN, B. Leaching, phytotoxicity, and weed control of new formulations of alachlor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 3305-3313, 1998.

 17. GERSTL, Z.; NASSER, A.; MINGELGRIN, U. Controlled release of pesticides into soils from clay-polymer formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 3797-3802, 1998.

 18. UNDABEYTIA, T.; NIR, S.; RUBIN, B. Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4767-4779, 2000.

-
19. CELIS, R.; HERMOSI'N, M.C.; CARRIZOSA, M.J.; CORNEJO, J. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 2324-2330, 2002a.
20. CELIS, R.; HERMOSI'N, M.C.; CORNEJO, L.; CARRIZOSA, M.J.; CORNEJO, J. Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 82, p. 503-517, 2002b.
21. SI, Y.; SHENQIANG, W.; ZHOU, D.; CHEN, H. Adsorption and Photo-reactivity of Bensulfuron-Methyl on Homoionic Clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 52, p. 742-748, 2004.
22. PUSINO, A.; BRASCHI, I.; GESSA, C. Adsorption and Degradation of Triasulfuron on Homoionic Montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, p. 19-25, 2000.
23. PANTANI, O.; CALAMAI, L.; FUSI, P. Influence of clay minerals on adsorption and degradation of sulfonylurea herbicide (Cinosulfuron). **Applied Clay Science**, v. 8, p. 373-387, 1994.
24. BAIRD, C. **Química ambiental**. São Paulo: Bookman, 2002. 622 p.
25. GESSNER, F.; SCHMITT, C.C.; NEUMANN, M.G. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes with Clays. 1. Methylene Blue and Neutral Red on Montmorillonite and Hectorite. **Langmuir**, v.10, p. 3749-3753, 1994.
26. CIONE, A.P.P.; SCAIANO, J.C.; NEUMANN, M.G.; GESSNER, F. The excimer emission of aromatic hydrocarbons on clays. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.118, p. 205-209, 1994.
27. MAZELLIER, P.; LEROY, E.; LEGUBE, B. Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 153, p. 221-227, 2002.
28. BOUDINA, A.; EMMELIN, C.; BAALIOUAMER, A.; GRENIER-LOUSTALOT, M.F.; CHOVELON, J.M. Photochemical behavior of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 50, p. 649-655, 2003.

-
29. MELO, M.J.; MAÇANITA, A. L.; MELO, E.; WAMHOFF, H.; PINA, F. Photophysical properties and photodegradation mechanism of 2-(2'-furyl)-1H-benzimidazole (Fuberidazole). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 83, p. 237-244, 1994.
30. MAHRAN, M.R.; SIDKY, M.M.; WAMHOFF, H. Photolysis of 2-(2-furyl)benzimidazole (fuberidazole). **Chemosphere**, v.12, p. 1653 -1657, 1983.
31. MAGGIO, R.M.; PICCIRILLI, G.N.; ESCANDAR, G.M.; Fluorescence enhancement of carbendazim in the presence of cyclodextrins and micellar media: A Reappraisal. **Applied Spectroscopy**, v. 59, p. 873-880, 2005.
32. LEZCANO, M.; AL-SOUFL, W.; NOVO, M.; NUÑES, E.R.; TATO, J.V.; Complexation of Several Benzimidazole-Type Fungicides with α and β cyclodextrins. **Journal of Agricultural and Food chemistry**, v. 50, p. 108-112, 2002.
33. SALEH, N.; AL-RAWASHDEH, N.A.F.; Fluorescence enhancement of carbendazim fungicide in cucurbit[6]uril. **Journal of Fluorescence**, v.16, p. 487-493, 2006.
34. LOPES, A.; MAÇANITA, A.L.; PIÑA, F.S.; MELO, E.; WAMHOFF, H. Multiequilibria of 2-(2'-Furyl)-1 H-benzimidazole Neutral and Protonated Forms in the Presence of Amphiphilic Aggregates. **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 2448-2453, 1992.
35. AHARONSON, N.; KAFKAFI, U. Adsorption of Benzimidazole fungicides on montmorillonite and Kaolinite clay surfaces. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 23, p. 434-437, 1975.
36. CANCELA, G.D.; TABOADA, E.R.; RASERO, F.S. Carbendazim adsorption on montmorillonite, peat and soil. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 99-111, 1992.
37. CHAGAS, A. P. **Argilas as essências da terra**. São Paulo: Moderna, 1996, 54 p.
38. ADRIANA ALMEIDA SILVA, “**Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água**”. 2005. 138f. Tese (Mestrado em

Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande, 2005.

39. THERIAS, S. M.; MAILHOT, B.; GARDETTE, J.L.; SILVA, C.; HAIDAR, B.; VIDAL, A., Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 78-85, 2005.

40. VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J. J. **Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals**. New York: Pergamon Press, c1979. 346 p.

41. NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; CAVALHEIRO, C.C.S. Interaction between dyes and clays in aqueous suspension. **Quimica Nova**, v. 23, p. 818-824, 2000.

42. KUYKENDALL, V.G.; THOMAS, J.K. Photophysical investigation of the degree of dispersion of aqueous colloid clay. **Langmuir**, v. 6, p.1350-1356, 1990.

43. SCHOONHEYDT, R.A.; HEUGHEBAERT, L. Clay adsorbed dyes - methylene-blue on Laponite. **Clay Mineral**, v. 27, p. 91-100, 1992.

44. LAHAV, N. Interaction between montmorillonite and benzidine in aqueous solutions. III: The color reaction in the air dry state. **Israel Journal of Chemistry**, v.10, p. 925-934, 1972.

45. MORTLAND, M. M.; RAMAN, K. V. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation structure. **Clays and Clay Minerals**, v.16, p.393-398, 1968.

46. FRENKEL, M. Surface acidity of montmorillonites. **Clay and Clay Minerals**, v. 22, p. 435-441, 1974.

47. SOLOMON, D. H.; SWIFT, J. D.; MYRRAY, H. H. The acidity of clay minerals in polymerization and related reaction. **Journal of Macromolecular Science Chemistry**, v. 5, p. 587-601, 1971.

48. YARIV, S.; HELLER, L. Sorption of cyclohexylamine by montmorillonites. **Israel Journal of Chemistry**, n. 8, p. 935-945, 1970.

-
49. RUSSEL, J. D.; CRUZ, M. I.; WHITE, J. L. The adsorptions of 3-aminotriazole by montmorillonites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, p. 21-24, 1968.
50. LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemistry**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.
51. FREUNDLICH, H. Concerning adsorption in solutions. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre**, v. 57, p. 385- 470, 1906.
52. DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of The Academy of Sciences of The USSR Physical Chemistry**, v. 55, p. 331–337, 1947.
53. MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; GARDNER, J.R. Adsorption of dyes on chitin .1. equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3057, 1982.
54. HELBY W.A., Adsorption isotherm studies. **Chemical Engineering**, v. 59, p. 153-158, 1952.
55. VOICE, T.C.; WEBER, W.J. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids - I theory and background. **Water Research**, v. 17, p. 1433-1441, 1983.
56. POLANYI, M. Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. **Transactions of The Faraday Society**, v. 28, p. 316-332, 1932.
57. HSIEH, C.T.; TENG, H. Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of actives carbon fabrics in aqueous solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, p. 1066-1072, 2000.
58. NAIYA, T.K.; BHATTACHARYA, A.K.; DAS, S.K. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, p. 48–56, 2008.
59. EATON, D.F., Reference Materials for Fluorescence Measurement. **Pure and Applied Chemistry**, v. 60, p. 1107-1114, 1988.

-
60. SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; MELO, I. S. Degradação do fungicida carbendazim por *Phanerochaete chrysosporium*. **Fitopatologia Brasileira**, v. 21, n. 4, p. 498-496, 1996.
61. PICININI, E.C. Fungicidas benzimidazóis. **Revisão Anual de Patologia Vegetal**, v. 2, p. 357- 409, 1994.
62. DAVIDSE, L. C.; FLACH, W. Differential binding of methyl benzimidazol –2-yl carbamate to fungal tubulin as a mechanism of resistance to this antimitotic agent in mutant strains of *Aspergillus nidulans*. **The Journal of Cell Biology**, v.72, p. 93-174, 1977.
63. CARBO, L.; MARTINS, E.L.; DORES, E.F.G.C.C.; SPADOTTO, A.; WEBER, O.L.S.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 42, p. 499–507, 2007.
64. BERGLOF, T.; DUNG, T.V.; KYLIN, H.; NILSSON, I. Carbendazim sorption–desorption in Vietnamese soils. **Chemosphere**, v. 48, p. 267- 273, 2002.
65. PASZKO T. Sorptive behavior and kinetics of carbendazim in mineral soils. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, p. 449 - 456, 2006.
66. GIRY G.; AYELE J.; GAUTHIER C. Removal of carbendazim from fruit conditioning waters by adsorption on different materials. **Environmental Technology**, v. 22, p. 803-811, 2001.
67. SALINAS, A.; SÁNCHEZ, J.F.F.; SEGURA, A.; GUTIÉRREZ, A. F. A simple and rapid phosphorimetric method for the determination of the fungicide fuberidazole in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 85, p. 443–449, 2005.
68. GESSNER, F.; SCHMITT, C.C.; NEUMANN, M.G. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic-dyes with clays .1. methylene-blue and neutral red on montmorillonite and hectorite. **Langmuir**, v. 10, p. 3749-3753, 1994.
69. KARICKHOFF, S. W.; BAILEY, G. W. An ultraviolet spectroscopic method for monitoring surface acidity of clay minerals under varying water content. **Clays and Clay Minerals**, v. 21, p. 471-477, 1973.

-
70. GILES, C.H.; EWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption : Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.
71. SOMORJAI, G.A. **Principles of surface chemistry**. New Jersey: Harold S. Jonhston, 1972. 283 p.
72. SANCENÓN, J.; GUARDIA, M. Micellar – enhanced fluorometric - determination of carbendazim in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 287, p. 49-57, 1994.
73. DESCHAMPS, L.B.; GIAMARCHI, P.; STEPHAN, L.; LIJOUR, Y.; BIHAN, A.L. Laser-induced fluorescence detection of carbamates traces in water. **Journal of Fluorescence**, v. 16, p. 177-183, 2006.
74. BANIN, A.; LAHAV, N. Particle size and optical properties of montmorillonite in suspension. **Israel Journal of Chemistry**, v.6, p. 235, 1968.
75. SCHRAMM, L.L.; KWAK, J.C.T. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. **Clay Clays Mineral**, v. 30, p. 40-48, 1982.
76. LOMBARDI, B. M.; SANCHEZ, R. M. T.; ELOY, P.; GENET, M. Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 33, p. 59–65, 2006.
77. ESCALADA, J. P.; PAJARES, A.; GIANOTTI, J.; MASSAD, W. A.; BERTOLOTTI, S.; AMAT-GUERRI, F.; GARCIA, N. A. Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles. **Chemosphere**, v. 65, p. 237-244, 2006.
78. PANADES, P.; IBARZ, A.; ESPLUGAS, S. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. **Water Research**, v. 34, p. 2951-2954, 2000.
79. ABDOU, W.M.; MAHRAN, M.R.; SIDKY, M.M.; WAMHOFF, H.; Photochemistry Of Pesticides, 3* Photolysis Of Methyl 2-Benzimidazolecarbamate (Carbendazim), In The Presence of Singlet Oxygen. **Chemosphere**, v. 14, p. 1343-1353, 1985.

-
80. ABDOU, W.M.; MAHRAN, M.R.; SIDKY, M.M.; WAMHOFF, H. Photochemistry of Pesticides. Comparative Photochemical Studies on Methyl 2-Benzimidazolecarbahate (Carbendazim) And Methyl (1-n-Butylcarbamoyl)-2-Benzimidazolecarbahate (Benlate) in Aqueous Hydrochloric Acid. **Chemosphere**, v. 15, p. 1063-1071, 1986.
81. SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: optimization, kinetics and toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 269-276, 2008.
82. SIMONE SAYURI NAKAZONE, “**Estudo das interações entre corantes aniônicos e partículas de argila em suspensão aquosa**”. 1999. 132f. Tese (Mestrado em Físico Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
83. CARLA CRISTINA S. CAVALHEIRO, “**Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão**”. 1995. 208f. Tese (Doutorado em Físico Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.