UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM ESPÉCIES DE VANÁDIO E TITÂNIO APLICADOS PARA ADSORÇAO DE CLORIDRATO DE AMILORIDA E FOTODEGRADAÇÃO DE TETRACICLINA

Discente: Leandro Severino de Oliveira

Orientadora: Profª. Drª. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientadora: Profª. Drª. Josy Anteveli Osajima Furtini

João Pessoa - PB, setembro de 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM ESPÉCIES DE VANÁDIO E TITÂNIO APLICADOS PARA ADSORÇAO DE CLORIDRATO DE AMILORIDA E FOTODEGRADAÇÃO DE TETRACICLINA

Leandro Severino de Oliveira*

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN/UFPB, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química, na área de Química Inorgânica.

Orientadora: Profª. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Co-orientadora: Profª. Drª. Josy Anteveli Osajima Furtini

Área de Concentração: Química Inorgânica

*Bolsista **Capes**

João Pessoa – PB – Brasil

Setembro/2022

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

O48a Oliveira, Leandro Severino de.
Argilominerais modificados com espécies de vanádio e titânio aplicados para adsorção de cloridrato de amilorida e fotodegradação de tetraciclina / Leandro Severino de Oliveira. - João Pessoa, 2022.
167 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia Fonseca.
Coorientação: Josy Anteveli Osajima Furtini.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química orgânica. 2. Montmorillonita. 3. Vermiculita. 4. Remediação ambiental. 5. Fotocatálise. I. Fonseca, Maria Gardênnia. II. Furtini, Josy Anteveli Osajima. III. Título.

UFPB/BC CDU 546(043)

Elaborado por RUSTON SAMMEVILLE ALEXANDRE MARQUES DA SILVA - CRB-15/0386

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE QUÍMICA EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ata da Sessão Pública para avaliar o Trabalho de Tese de Doutorado do aluno **Leandro Severino de Oliveira**, submetido à obtenção do grau de Doutor em Ciências – **Área de Concentração em QUÍMICA INORGÂNICA,** deste Programa de Pós-Graduação em Química, do CCEN/UFPB.

Aos seis dias do mês de setembro do ano de dois mil e vinte e dois, às catorze horas, reuniram-se em cerimônia pública em modelo webconferência no endereço eletrônico **https://us06web.zoom.us/u/kbxl77TZkV** divulgado amplamente por e-mail e no SIGAA/UFPB, os membros da comissão constituída na forma e termos do Artigo 82º do Regulamento Geral dos Programas de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade Federal da Paraíba, composta pelos professores: **Dra. Maria Gardênnia da Fonseca**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Orientadora e Presidente da Banca Examinadora; **Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini,** do Departamento de Química, da Universidade Federal do Piauí –Teresina-PI (2ª. Orientadora), **Dra. Mary Cristina Ferreira Alves**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB (Examinadora); **Dr. Eduardo Rezende Triboni,** do Departamento de Engenharia Química, da Escola de Engenharia de Lorena-USP, Lorena-SP. (Examinador)**; Dr. Wagner de Mendonça Faustino**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB (Examinador) e **Dr. Ary da Silva Maia**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB (Examinador), a fim de examinarem o doutorando **Leandro Severino de Oliveira** ao grau de Doutor em Ciências, **área de concentração em QUÍMICA INORGÂNICA**. Além dos examinadores e do examinado, compareceram remotamente na webconferência também, representantes do corpo docente e do corpo discente. Iniciando a sessão, a professora **Maria Gardênnia da Fonseca**, na qualidade de Presidente da referida banca, comunicou aos presentes qual o fim da reunião e os procedimentos de encaminhamentos da mesma. A seguir, concedeu à palavra ao doutorando para que fizesse oralmente a exposição do seu trabalho de tese, sob o título **"Argilominerais modificados com espécies de vanádio e titânio aplicados para adsorção de cloridrato de amilorida e fotodegradação de tetraciclina".** Concluída a exposição, a senhora presidente solicitou que fosse feita a arguição por cada um dos examinadores. Após o que, foi concedida a palavra ao doutorando para que respondesse e esclarecesse as questões levantadas. Terminadas as arguições, a Banca Examinadora passou a proceder à avaliação e julgamento do doutorando. Em seguida, a senhora presidente declarou que a Banca Examinadora considerou, segundo o Artigo 83º do Regulamento Geral dos Programas de Pós-Graduação *Stricto Sensu,* da Universidade Federal da Paraíba, **Aprovada,** a tese apresentada e defendida pelo doutorando **Leandro Severino de Oliveira**, concedendo-lhe, assim, o grau de **Doutor em Ciências**, área de concentração em **QUÍMICA INORGÂNICA**. Logo após a avaliação da comissão julgadora, a orientadora preencherá um formulário juntamente com o Relatório Final de Tese de Doutorado, a fim do que o mesmo seja homologado pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química. E, para constar, eu, **Dr. Marcos Antonio Gomes Pequeno**, secretário da reunião, lavrei a presente Ata, que assino junto com os membros da Banca Examinadora. João Pessoa, 06 de setembro de 2022. E, segue com as assinaturas de:

Dr. Marcos Antonio Gomes Pequeno
Secretário

Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini
2ª. Orientadora

Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves
Examinadora

Prof. Dr. Eduardo Rezende Triboni
Examinador

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência, digitalizadas e certificadas pela Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca (SIAPE 1353946) em 06/09/2022

“Eu sei de todo caminho que andei
Sou feito de barro batido e berro
Sempre topei com madeira de lei
A ciência já me fez cupim de ferro.”

[Lenine]

AGRADECIMENTOS

"***O tempo nos faz esquecer o que nos trouxe até aqui, mas eu lembro muito bem, como se fosse amanhã***"[1]. Eu chego até aqui e não chego sozinho, venho trazendo comigo uma história, relações construídas e experiências vividas. Trago comigo o suor do campo que correu no rosto de **Seu Biu** (Pai) enquanto cultivava a terra e comercializava o fruto do seu trabalho para colocar comida na mesa e oferecer a mim possibilidades que ele não conseguiu ter. Trago comigo a fé e a oração constante de **Dona Mazé** (Mainha), que viveu comigo difíceis batalhas, mas que fortaleceu meu caminhar com sua luta pra fazer tudo bem feito e me ensinar que eu não precisava provar minhas potencialidades para ninguém. A força de trabalho e do prover dele somadas aos joelhos incansavelmente dobrados em intercessão dela e, consequentemente, esse **AMOR** sem reservas, me sustentaram e sustentam dia a dia, me dando refúgio e segurança. "***Sempre que eu preciso me desconectar, todos os caminhos levam ao mesmo lugar. É meu esconderijo, o meu altar...***"[2]. Eles representam o Brasil que eu acredito e, por essa razão, chegar até aqui vale muito mais do que uma conquista pessoal. Vencer o processo e crescer com ele é, sobretudo, a alegria de uma classe trabalhadora que precisa ser oportunizada como eu fui. Nós somos força motora e criativa desse país.

A oportunidade foi a **EDUCAÇÃO**, ela foi a mola propulsora para a transformação da minha vida. Sem referência de uma carreira acadêmica em casa, fui alguém que ouviu seus **PROFESSORES**. Sempre vi em meus mestres um farol, uma espécie de oráculo conselheiro e a estes que marcaram minha trajetória agradeço imensamente por serem fomento de meus sonhos. **Dario Tavares** (Prof. de História/ EM) me levou para fazer vestibulares, **Filippy Odebrecht** inspirou minha carreira (Prof. de Química/ EM) e **Nadira Albuquerque** (Diretora – *In Memorian*) não mediu esforços por minha permanência na escola. Aprovado em Licenciatura em Química, parti para enfrentar novos desafios, longe de casa, da família e dos amigos, abraçando minhas inseguranças e medos. "***Tudo bem, até pode ser que os dragões sejam moinhos de vento***"[3]. O primeiro da família a conquistar o **DIPLOMA** de ensino superior, encontrei no **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba** (IFPB) acolhimento, conhecimento, criticidade, humanidade e novos garimpeiros de sonhos. **Fátima Villar** (Profa. Prática Profissional) um coração cheio de sabedoria e criatividade que me inspirou e inspira, **Jailson Machado** (Prof. Inorgânica/Analítica e meu Tutor no PET Química) uma adoção acadêmica que eu nem consigo adjetivar. Entre as mil aulas particulares e de substituição como chances de ganhar um trocado, saltei mais alto e alcancei a pós-graduação na UFPB. "***Por acaso eu fui à luta, eu quis pagar pra ver***"[1], lições de como ser e como não

ser, bem como conflitos entre parar ou permanecer, seguiram assombrando a caminhada, como se não bastassem os desafios do aprender técnico e dos obstáculos no caminhar experimental (de praxe). Muitos me sustentaram para que a conclusão chegasse.

Profa. **Maria Gardênnia da Fonseca** (Orientadora) exemplo de dedicação, trabalho bem feito e responsável. Obrigado por me acolher, ouvir, aconselhar e ensinar tanto. Tudo o que virá na minha caminhada acadêmica, profissional e pessoal será resultado também desses anos de convivência e aprendizado. Nunca esquecerei o incentivo, as cobranças (necessárias), os desafios (muitos, inclusive) e a torcida que eu sei que tem para com minha trajetória. Tenho orgulho da relação honesta que desenvolvemos e de todo o trabalho e conhecimento que construímos. Por mais que fale ou escreva, talvez não consiga expressar o tamanho da minha gratidão. Conte sempre com minha disponibilidade no que precisar e estiver ao meu alcance.

Profa. **Josy Osajima** (Co-orientadora) mansidão, sorriso no rosto e disponibilidade. Obrigado por topar essa empreitada e agregar de possibilidades este trabalho. Uma honra sem precedentes trabalhar com quem se admira.

Aos meus queridos **AMIGOS**, os que estão desde a infância até os conquistados recentemente, **Kátia**, **Aline**, **Deivison**, **Mizyara**, **Nathália**, **Edilandro**, **Suelen**, **Cleilson**, **Graycy**, **Arnayra**, **Sófacles**, **Juliana**, **Pollyana**, **Tainara** e **Flávio**, em nome deles agradeço a todos que são incentivo, conforto e abrigo.

A **Wanderson Barros Costa**, a quem agradeço pelo companheirismo e parceria dos momentos mais turbulentos aos mais serenos. Obrigado por estar ao meu lado, dividir tanta coisa e não soltar a minha mão.

A **Laís Chantelle de Lima**, agradeço pela amizade tão sincera e pela parceria inabalável. Minha companhia de bancada até nos fins de semanas no meio de uma pandemia. A gente sabe como foi desafiador nossa jornada entre duas realidades (pós e escola).

Uma caminhada com jornada dupla só é possível quando a gente tem uma **REDE DE APOIO**. Eu tenho uma, são meus amigos e colegas da **EREM Prof. José Mendes da Silva** (Timbaúba). Tive a felicidade de encontrar na Escola que trabalho uma equipe comprometida com a educação de qualidade e sobretudo humana com estudantes e funcionários. Agradeço imensamente a Profa. **Ada Patrícia Gonçalves Alves** (Gestora), ao Prof. **Muriel Ferreira de Farias** (Coordenação Pedagógica) e a Profa. **Germana Tavares** (Chefe de Secretaria) pela confiança, apoio e compreensão durante todo esse período, iguais a vocês não se encontra em lugar nenhum nesse mundo. A **Jéssica**, **Josiane**, **Regiana, Valdenice**, **Cláudia**, **Kiko**, **Carlinhos**, **Rejane**, **Nadja, Josué** e **Jeane**, os quais em seus nomes, meus estimados amigos,

agradeço aos demais colegas por todo suporte, compreensão, encorajamento e companheirismo. É engrandecedor e muito me honra fazer educação com vocês.

A minha querida amiga **Denise Brito** (Denaise/ Tia Den), pelas discussões, pelo aprendizado, pelos mil e um ajustes linerares e não lineares e mecanismos, por compartilharmos as dores e as alegrias do pensar científico, agradeço em nome dos colegas de Grupo de Pesquisa que foram tão importantes para meu amadurecimento nessa jornada acadêmica.

Ao **NPE/ LACOM**, na pessoa da sua coordenadora a **Profa. Ieda** pela infraestrutura e possibilidade da realização do trabalho e ao **PPGQ/ UFPB** pelo acolhimento.

Aos colegas e instituições parceiras, **André Menezes** (UFPB), **Prof. Ramon Garcia** (UFRPE), **Adriana Campos** (CETENE), **Prof. Juan Cecilia** (UMA - Espanha), **Profa. Maguy Jaber** (Sorbonne Université – Paris, França), **Prof. Sammy e Prof. Edson** (UFPI) e ao **IQ/USP** pela disponibilidade e apoio para caracterizações.

A banca avaliadora desse trabalho, **Prof. José Geraldo** (UFPB) que esteve na qualificação, **Profa. Ana Paula** (UFPB), **Prof. Ary Maia** (UFPB), **Profa. Mary** (UEPB) e **Prof. Eduardo Triboni** (USP), **Prof. Wagner** (UFPB) e **Profa. Luzia Honório** (UFPB), meus sinceros agradecimentos por ter aceitado o convite e pelas contribuições que vem oferecendo.

Aos órgãos de fomento **CAPES** e **CNPq** pela concessão de bolsa e financiamento de projetos.

Não é possível chegar tão longe sem o sustento, o incentivo e a confiança de tanta gente. Não se caminha sozinho, fomos feitos para caminharmos juntos. Agradeço ao bom **DEUS**, a **VIRGEM SANTÍSSIMA** e toda **ESPIRITUALIDADE** por terem sido tão generosos comigo nas pessoas e nas vivências que me proporcionaram encontrar, além de terem me dado ânimo para viver e conseguir realizar tantos sonhos. A caminhada continua com fé e entusiasmo para cumprir o maior objetivo da vida humana, **SER FELIZ** e ter uma passagem significativa na vida de quem eu encontrar. O título me honra, mas jamais me envaidecerá. Sei o quanto aprendi, no entanto, sei ainda mais, quanta coisa ainda não sei. Muitos preferem o "Dr" na frente do nome e que os chamem de **DOUTOR**, o que me envaidece e me enche de alegria mesmo é ser chamado de **PROFESSOR**.

"***Realizou em mim maravilhas, o Poderoso.***"

(Lc. 1; 49)

1- Armas Químicas e Poemas; **2-** De Fé; **3-** Dom Quixote – Engenheiros do Hawaí

LISTA DE ABREVIAÇÕES

2D: Duas dimensões
3D: Três dimensões
Bent-Na^+: Bentonita sódica
BentV1: Bent trocada com vanadila 100% da CTC
BentV3: Bent trocada com vanadila 300% da CTC
BentV5: Bent trocada com vanadila 500% da CTC
BentV_xO_y: Bentonita modificada com óxido de vanádio
Bent$V_xO_yTiO_x$: Bentonita modificada com óxido de vanádio e titânio
BET: Técnica de análise de área superficial (iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller)
C_e: Concentração no equilíbrio
CE's: Contaminantes emergentes
CHN: Carbono, hidrogênio e nitrogênio
C_i: Concentração inicial
CTC: Capacidade de troca catiônica
DRX: Difratometria/difratograma de raios – X
EDS: Espectroscopia por energia dispersiva (do inglês: *scanning electron microscopy*)
FP: Fotoproduto
FRX: Fluorescência de raios – X
FTIR: Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: Fourier-transform infrared spectroscopy)
FWHM: Largura meia altura (do inglês: full width at half maximum)
ICDD: Centro Internacional de Dados de Difração (do inglês: *International Centre for Diffraction Data*)
ICP – OES: Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
IUPAC: União Internacional da Química Pura e Aplicada (do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
LC – MS: Cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massas (do inglês: *liquid chromatography–mass spectrometry*)
MET: Microscopia eletrônica de transmissão.
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
MOF's: Estrutura metalorgânica (do inglês: *metal organic frameworks*)
Mt: Montmorillonita
Na – Mt: Montmorillonita sódica
Pal: Palyrgoskita
PCZ: Potencial de carga zero
pH: Potencial hidrogeniônico
pKa: Constante de ionização
q_e: Adsorção no equilíbrio rm virtude da concentração
q_{exp}: Adsorção no equilíbrio, dado experimental
q_t: Adsorção no equilíbrio em virtude do tempo
q_{teoric}: Adsorção no equilíbrio, dado teórico
Qtz: Quartzo
rpm: Rotação por minuto
S/A: Sociedade anônima
Sep: Sepiolita
T:O: Tetraédrica: octaédrica
T:O:T: Tetraédrica: octaédrica: tetraédrica
TC/TC's: Tetraciclina(s)
TG: Termogravimetria
UV – Vís: Ultravioleta – visível
UV: Ultravioleta
V_c: Volume em contato
VermV_xO_y: Vermiculita modificada com óxido de vanádio
Bent$V_xO_yTiO_x$: Vermiculita modificada com óxido de vanádio e titânio
XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados (do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Alguns sistemas V/argilomineral utilizados como catalisadores..... 34
Tabela 2.2: Alguns sistemas TiO_2/argilomineral utilizados como catalisadores..... 38
Tabela 3.1: Composição química por FRX para amostras de Bent trocadas com vanadila antes e depois da interação com amilorida..... 52
Tabela 3.2: Parâmetros calculados de acordo com os dados de difratometria de raios – X.. 54
Tabela 3.3: Parâmetros de adsorção de amilorida em bentonitas in natura e trocadas com íons vanadila à 30° C e pH 5,8 de acordo com os modelos de Lagmuir, Freundlich e Temkin..... 64
Tabela 4.1: Principais membros da classe das tetraciclinas..... 70
Tabela 4.2: Alguns estudos de adsorção de TC em argilominerais..... 73
Tabela 4.3: Áreas superficiais e % de carbono para as amostras incorporadas com TC antes e depois da irradiação..... 76
Tabela 4.4: Área superficial para os argilominerais *in natura*, trocados com íons vanadila e após o tratamento térmico para obtenção do óxido de vanádio..... 85
Tabela 4.5: Dados de perda de massa para a bentonita e *in natura*, trocada com íons vanadila e com a presença do V_2O_5..... 93
Tabela 4.6: Dados de perda de massa para a vermiculita *in natura*, trocada com íons vanadila e com a presença do V_2O_5..... 94
Tabela 4.7: TC adsorvida e remanescente nas matrizes inorgânicas antes e depois da irradiação..... 98
Tabela 5.1: Área superficial para os argilominerais *in natura*, trocados com íons vanadila e após o tratamento térmico para obtenção do óxido de vanádio..... 117
Tabela 5.2: TC adsorvida e remanescente nas matrizes inorgânicas antes e depois da irradiação..... 127
Tabela MS1: Ocorrência de fármacos em águas brasileiras..... 159
Tabela MS2: Parâmetros cinéticos para adsorção de amilorida em bentonitas in natura e trocadas com íons vanadila à 30° C e pH 5,8 de acordo com os modelos de Pseudo 1ª ordem, Pseudo 2ª ordem e Elovich..... 161
Tabela MS3: Identificação dos fotoprodutos da TC após testes de fotoestabilidade em Bent, Verm, BentV_xO_y e VermV_xO_y..... 165
Tabela MS4: Identificação dos fotoprodutos da TC após testes de fotoestabilidade em Bent, Verm, BentV_xO_ye VermV_xO_y..... 166

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura das lamelas do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1 em filossilicatos..... 28
Figura 2.2: Vista em perspectiva de duas camadas do V_2O_5..... 33
Figura 2. 1: Estruturas cristalinas das fases do TiO_2. Em (a) fase rutilo, (b) broquita e (c) anatase..... 35
Figura 2.3: Hidrólise e condensação do alcóxido no método sol-gel..... 36
Figura 2.4: Formação de radicais em processos de fotoexposição de superfícies inorgânicas na presença de oxigênio..... 41
Figura 3.1: Estrutura molecular planar da amilorida..... 44
Figura 3.2: Esquema de preparação das bentonitas trocadas com íons vanadila..... 46
Figura 3.3: Esquema para ensaios de adsorção da amilorida com variação de massa, tempo e concentração..... 47
Figura 3.4: Difratogramas de raios – X para (a)(b) Bent-Na^+, (c)(d) BentV1, (e)(f) BentV3, (g)(h) BentV5, antes e depois da interação com a amilorida à 30° C, pH 5.8 e identificação de fases para a amostra de bentonita *in natura*..... 53
Figura 2.5: Resultados de medidas de potencial zeta (ξ) para os sólidos (a) Bent, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5..... 55
Figura 3.6: Espectros de infravermelho (a) Bent, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5..... 56
Figura 3.7: Espectros na região do infravermelho para (a) Bent, (b) BentV1, (c) BentV3, (d) BentV5 após interação com amilorida à 30° C pH 5.8 e (e) da amilorida.... 57
Figura 3.8: Imagens de MEV em (i) e espectro EDX em (ii) para (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5..... 58
Figura 3.9: Imagens de MEV em (i) e espectro EDX em (ii) para for (a) Bent/Amil, (b) BentV1/Amil, (c) BentV3/Amil and (d) BentV5/Amil..... 59
Figura 3.10: Mapeamento de vanádio (i) antes e (ii) depois da interação com amilorida para (a) BentV1, (b) BentV3 e (c) BentV5..... 60
Figura 3.7: Adsorção de cloridrato de amilorida em função da variação de massa para (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5..... 61
Figura 3.8: Isotermas de tempo e ajustes cinéticos para adsorção da amilorida em (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c)BentV3 e (d) BentV5..... 62
Figura 3.9: Isotermas de concentração e ajustes nos modelos de equilíbrio para adsorção da amilorida em (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c)BentV3 e (d) BentV5..... 63
Figura 3.10: Proposta de mecanismo para interação de amilorida com bentonitas *in natura* e trocadas com íons vanadila..... 66
Figura 4.1: Estrutura farmacológica mínima da tetraciclina (visão plana)..... 69
Figura 4.2: Estrutura da tetraciclina e seus respectivos pKa's (visão plana)..... 74
Figura 4.3: Espécies de TC sob diferentes pH's..... 74
Figura 4.4: Obtenção do V_2O_5 suportados nas matrizes dos filossilicatos..... 78
Figura 4.5: Esquema para ensaios de adsorção da TC nas matrizes dos filossilicatos... 79
Figura 4.6: Sistema para ensaio de fotoestabilidade da tetraciclina adsorvida nas matrizes inorgânicas no estado sólido a temperatura ambiente por 100h..... 80

Figura 4.7: Difratometria de raios – X para as amostras de bentonita (a) trocada com íons vanadila 300% da CTC (b) calcinada à 500 °C, por 6h..... 82
Figura 4.8: Difratometria de raios – X para as amostras de vermiculita (a) trocada com íons vanadila 300% da CTC (b) calcinada à 500 °C, por 6h..... 84
Figura 4.9: Isotermas de adsorção/dessorção N_2 em (i) e diâmetro de poro em (ii) para (a) Bent-Na^+, (b) BentV3 e (c) BentV_xO_y..... 86
Figura 4.10: Isotermas de adsorção/dessorção N_2 em (i) e diâmetro de poro em (ii) para (a) Verm, (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y..... 87
Figura 4.11: Espectros na região do infravermelho para (a) Bent-Na^+, (b) BentV3 e (c) BentV_xO_y..... 88
Figura 4.12: Espectros na região do infravermelho para (a) Verm, (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y..... 89
Figura 4.13: Espectrofotometria por reflectância difusa ultravioleta-visível para a bentonita pura (a1), trocada com V^{3+} (b1), com V_2O_5 suportado (c1) e fase pura do V_2O_5 (d)..... 90
Figura 4.14: Eespectrofotometria por reflectância difusa ultravioleta-visível para a vermiculita pura (a2), trocada com V^{3+} (b2), com V_2O_5 suportado (c2) e fase pura do V_2O_5 (d)..... 90
Figura 4.15: Espectros XPS de alta resolução para (a)/(b) BentV_xO_y e (c)/(d) VermV_xO_y..... 92
Figura 4.16: Curvas termograviméticas (TG) e derivadas (DTG) para a (a) Bent-Na^+, (b) BentV3 e (c) V_xO_y..... 93
Figura 4.17: Curvas termograviméticas (TG) e derivadas (DTG) para a (a) Verm, (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y..... 94
Figura 4.19: (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro EDS, em (b) mapeamento dos elementos para BentV_xO_y..... 95
Figura 4.20: (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro EDS, em (b) mapeamento dos elementos para VermV_xO_y..... 96
Figura 4.20: Mecanismo para a obtenção de (i) BentV_xO_y e (ii) VermV_xO_y..... 97
Figura 4.21: Difratogramas para (i) Bent-Na^+ e (ii) BentV_xO_y, (a) de partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o teste de fotoestabilidade..... 99
Figura 4.22: Difratogramas para (i) Verm e (ii) VermV_xO_y, (a) de partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o teste de fotoestabilidade. 100
Figura 4.23: Espectros na região do infravermelho para (i) Bent-Na^+ e (ii) BentV_xO_y de (a) partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o processo de irradiação. Em todos os casos, (d) é o espectro referência correspondente a TC..... 101
Figura 4.24: Espectros na região do infravermelho para (i) Verm e (ii) VerV_xO_y de (a) partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o processo de irradiação. Em todos os casos, (d) é o espectro referência correspondente a TC..... 102
Figura 4.26: Resultados de medidas de potencial zeta (ξ) para os sólidos (a) Bent-Na^+, (b) BentV_xO_y, (c) Verm e (d) VermV_xO_y..... 103
Figura 4.27: Esquema de interação entre (i) Bent e (ii) BentV_xO_y e a TC..... 104
Figura 4.26: Esquema de interação entre (i) Verm e (ii) VermV_xO_y e a TC..... 105

Figura 4.26: Fotografias dos sólidos carregados com a TC, onde (a) Bent-Na^{+}, (b) BentV_xO_y, (c) Verm e (d) VermV_xO_y. Em todos os casos (*) corresponde aos sólidos após o ensaio de fotoestabilidade..... 106
Figura 4.27: Proposta de formação dos fotoprodutos (FP) a partir da TC adsorvida nos filossilicatos (a) in natura e (b) modificados com V_2O_5..... 109
Figura 5.1: Esquema experimental para obtenção de sistemas mistos em argilominerais com óxidos de vanádio e titânio..... 114
Figura 5.2: Difratograma para a (a) bentonita e (b) vermiculita incorporada com titânia a partir dos sólidos trocados com íon vanadila..... 116
Figura 5.3: Fotografias dos sólidos obtidos da (a1) Bentonita e (a2) vermiculita trocadas com vanádio, (b1) bentonita e (b2) vermiculita após a interação com a solução pilarizante de Ti, (c1) bentonita e (c2) vermiculita pilarizadas na presença de vanádio..... 116
Figura 5.4: Isoterma de adosrção/dessorção N_2 para (i) Bent e (ii) Verm, BentV3/VermV3 (a1/a2) e BentV_xO_yTiOx/VermV_xO_yTiOx (b1/b2)..... 118
Figura 5.5: Distribuição de poros correspondente a (a) BentV_xO_yTiOx e (b)..... 118
Figura 5.6: Espectros FTIR para (i) (a) BentV3 (b) BentV_xO_yTiOx e (ii) (a) VermV3 e (b) VermV_xO_yTiOx..... 119
Figura 5.7a: Espectros UV-Vis por reflectância difusa para a bentonita (a) precursora, (b) pilarizada com titânia, (c) pilarizada com titânia na presença de vanádio e (d) para o V_2O_5 puro..... 120
Figura 5.7b: Espectros UV-Vis por reflectância difusa para a vermiculita (a) percursora, (b) pilarizada com titânia, (c) pilarizada com titânia na presença de vanádio e (d) para o V_2O_5 puro..... 120
Figura 5.8a: Energia dos *gaps* para a bentonita (a) pilarizada com titânia e (b) pilarizada com titânia na presença de vanádio..... 121
Figura 5.8b: Energia dos *gaps* para a vermiculita (a) pilarizada com titânia e (b) pilarizada com titânia na presença de vanádio..... 121
Figura 5.9: Espectros XPS de alta resolução para (a)/(b) BentV_xO_yTiOx e (c)/(d) VermV_xO_yTiOx..... 122
Figura 5.10: (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro ED*S*, em (b) mapeamento dos elementos para BentV_xO_yTiOx..... 124
Figura 5.11: (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro ED*S*, em (b) mapeamento dos elementos para VermV_xO_yTiOx..... 125
Figura 5.12: Mecanismo para a obtenção de (i) BentV_xO_yTiOx e (ii) VermV_xO_yTiOx. 125
Figura 5.13: Difratogramas para (i) BentV_xO_yTiOx e (ii) VermV_xO_yTiOx, (a) de partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o teste de fotoestabilidade..... 128
Figura 5.14: Espectros na região do infravermelho para (i) BentV_xO_yTiOx e (ii) VermV_xO_yTiOx de (a) partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o processo de irradiação. Em todos os casos, (d) é o espectro referência correspondente a TC..... 129
Figura 5.15: Resultados de medidas de potencial zeta para (a) BentV_xO_yTiOx e (b) VermV_xO_yTiOx..... 130
Figura 5.16: Interação entre (i) BentV_xO_yTiOx e (ii) VermV_xO_yTiOx e a TC..... 131

Figura 5.17: Fotografias dos sólidos carregados com a TC em que (a) BentV_xO_yTiOx e (b) VermV_xO_yTiOx. Em todos os casos (*) corresponde aos sólidos após o ensaio de fotoestabilidade..... 132
Figura 5.18: Proposta de formação dos fotoprodutos (FP) a partir da TC adsorvida nos filossilicatos modificados com óxidos de titânio e vanádio..... 133
Figura MS1: Difratogramas em câmara quente para (I) Bent-Na^+ e (II) Verm..... 162
Figura MS2: Espectros de massa para a (a) TC e do agente dessorvente (b) CTAB..... 163
Figura MS3: Espectros de massa para a identificação dos fotoprodutos da TC em (a) Bent, (b) Verm, (c) BentV_xO_ye (d) VermV_xO_y..... 164

Sumário

AGRADECIMENTOS 4

LISTA DE ABREVIAÇÕES 7

LISTA DE TABELAS 8

LISTA DE FIGURAS 9

SUMÁRIO 13

RESUMO 17

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 20

1.1 INTRODUÇÃO 20

1.2 OBJETIVOS 23

1.2.1 Objetivo Geral 23

1.2.2 Objetivos Específicos 23

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 25

2.1 FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE: OCORRÊNCIA E RISCOS 25

2.2 FILOSSILICATOS 27

2.2.1 Bentonitas 28

2.2.2 Vermiculita 29

2.3 ADSORÇÃO 29

2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DOS ARGILOMINERAIS 30

2.4.1 Argilominerias modificados com espécies metálicas e suas aplicações em catálise 31

2.4.2 Óxidos de vanádio em argilominerais para fins catalíticos 32

2.4.3 Óxidos de titânio em argilominerais para fins catalíticos 35

2.5 FOTODEGRADAÇÃO E/OU FOTOESTABILIDADE DE FÁRMACOS EM ARGILOMINERAIS 40

CAPÍTULO 3: ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AMILORIDA EM BENTONITAS TROCADAS COM ÍONS VANADILA 43

3.1 INTRODUÇÃO 43

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS 45

3.2.1 Materiais e Reagentes 45

3.2.2 Remoção de quartzo 45

3.2.3 Obtenção dos sólidos trocados com vanadila (VO^{2+}) 46

3.2.4 Adsorção da amilorida 46

3.2.5 Caracterizações dos sólidos 48

(i) Difratometria de Raios - X (DRX)....48
(ii) Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR) ..48
(iii) Fluorescência de raios – X (FRX) 48
(iv) Potencial de carga zero 48
(v) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)....49
3.2.6 Estudo cinético....49
(i) Pseudo-primeira ordem....49
(ii) Pseudo-segunda ordem 49
(iii) Elovich 50
3.2.7 Modelos de equilíbrio....50
(i) Modelo de Langmuir 50
(ii) Modelo de Freündlich....50
(iii) Modelo de Temkin 51
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.... 51
3.3.1 Bentonitas *in natura*, trocada com vanadila e com o fármaco adsorvido 51
3.3.1.1 Fluorescência de Raios – X (FRX) 51
3.3.1.2 Difratometria de raios - X (DRX)....52
3.3.1.3 Potencial Zeta 55
3.3.1.4 Análises espectroscópicas....55
3.3.1.5 Análises morfológicas de MEV e EDX 58
.... 60
3.3.2 Ensaios de adsorção de amilorida para a bentonita modificada com vanadila...61
3.3.2.1 Teste de dosagem do adsorvente....61
3.3.2.2 Efeito do tempo 62
3.3.2.3 Efeito da concentração....63
3.3.3 Proposta de mecanismo....65
3.4 CONCLUSÕES.... 67
CAPÍTULO 4: FOTOESTABILIDADE DE TETRACICLINA ADSORVIDA EM ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM PENTÓXIDO DE VANÁDIO..... 69
4.1 INTRODUÇÃO.... 69
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS 77
4.2.1 Materiais e Reagentes....77
4.2.2 Obtenção do V_2O_5 suportados nas matrizes dos filossilicatos 78
4.2.3 Ensaios de adsorção....78
4.2.4 Ensaios de fotoestabilidade 79

4.2.5 Caracterizações no estado sólido 80
(i) Área Superficial (BET) 81
(ii) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS) 81
(iii) Análise Termogravimétrica (TG) 81
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 81
4.3.1 Obtenção do V_2O_5 suportado nos filossilicatos 81
4.3.1.1 Análises estruturais e texturais 81
4.3.1.2 Análises espectroscópicas 87
4.3.1.3 Análise Térmica 92
4.3.1.4 Análises morfológicas de MEV e EDX 94
4.3.1.5 Proposta de mecanismo de interação 96
4.3.2 Adsorção da tetraciclina e ensaios de fotoestabilidade 98
4.3.2.1 DRX 98
4.3.2.2 Espectros FTIR 100
4.3.2.3 Proposta de mecanismo de adsorção 102
4.3.2.4 Ensaios de fotoestabilidade da TC adsorvida nas matrizes inorgânicas 105
4.5 CONCLUSÕES 109
CAPÍTULO 5: FOTOESTABILIDADE DE TETRACICLINA ADSORVIDA EM ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM ESPÉCIES DE TITÂNIO E VANÁDIO 111
5.1 INTRODUÇÃO 111
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS 112
5.2.1 Materiais e Reagentes 112
5.2.2 Obtenção dos argilominerais pilarizados com espécies de titânio 112
5.2.3 Ensaios de adsorção 113
5.2.5 Caracterizações 114
5.3 RESULTADOS 114
5.3.1 Síntese e caracterização dos materiais trocados pilarizados 114
5.3.1.1 Análises estruturais e texturais 114
5.3.1.2 Análises espectroscópicas 117
5.3.1.3 Análises morfológicas de MEV e EDX 122
5.3.1.4 Proposta de mecanismo e interação 124
5.3.2 Adsorção da tetraciclina e ensaios de fotoestabilidade 126
5.3.2.1 Resultados de DRX 126
5.3.2.2 Espectros de FTIR 127
5.3.2.3 Proposta de mecanismo 128

4.3.2.4 Ensaios de fotoestabilidade da TC adsorvida nas matrizes inorgânicas 130
5.4 CONCLUSÕES 132
CAPÍTULO 6: PERSPECTIVAS FUTURAS **135**
CAPÍTULO 7: REFERENCIAL **138**
CAPÍTULO 8: MATERIAL SUPLEMENTAR **157**
APÊNDICE A 157
APÊNDICE B 160
APÊNDICE C 161
APÊNDICE C 162
APÊNDICE D 164
APÊNDICE E 165
ANEXO I 166
ANEXO II – ARTIGO PUBLICADO 167

RESUMO

Título: Argilominerais modificados com espécies de vanádio e titânio aplicados para adsorção de cloridrato de amilorida e fotodegradação de tetraciclina.
Autor: Leandro Severino de Oliveira
Supervisão: Profª Drª Maria Gardênnia da Fonseca (Orientadora) e Profª Drª Josy Antevelli Osajima (Co-orientadora).

A remediação ambiental por adsorção e fotodegradação têm sido propostas nos últimos anos devido a demanda por novos tratamentos advindos da presença de contaminantes emergentes em meio aquoso. Nesse sentido, no presente estudo se investigou a interação de amilorida com bentonitas trocadas com vanadila (VO^{+}) e a fotoestabilidade de tetraciclina (TC) adsorvida em bentonitas e vermiculitas, *in natura* e modificadas com óxido de vanádio e/ou óxidos mistos de vanádio e titânio. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia UV-visível, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, análise textural por adsorção de N_2, potencial de carga zero e microscopia eletrônica de varredura acoplado com análise por mapeamento espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A bentonita sódica (Bent-Na^{+}) interagiu com VO^{+} nas proporções de 100% (BentV1), 300% (BentV3) e 500% (BentV5) da capacidade de troca catiônica (CTC) da argila e as matrizes foram posteriormente aplicadas para remoção de amilorida em solução. As caracterizações indicaram que os íons de VO^{+} foram incorporados em Bent-Na^{+}, principalmente, por troca iônica com sódio interlamelar. A adsorção de amilorida ocorreu em pH 5,8 em 20 min, cujos máximos de remoção foram 457,08; 374,64; 102,56 e 25,63 mg g^{-1} para Bent-Na^{+}, BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente. A matriz de BentV3 e vermiculita (Verm) trocadas com VO^{+} em 300% da CTC foram calcinadas por 4 ou 6 h a 300 ou 500 °C a 10 °C min^{-1}, sendo que a formação de V_xO_y nos argilominerais ocorreu a 500 °C por 6 h. Os sólidos trocados com íon VO^{+} reagiram ainda com isopropóxido de titânio em pH básico e foram posteriormente calcinados nas mesmas condições para obter os sistemas mistos TiO_2/V_xO_y ancorados nos argilominerais. Os espectros de XPS indicaram a formação do V_2O_5, cujo mapeamento via EDS indicou a distribuição de V e Ti uniforme em ambos os minerais e o ancoramento dos óxidos na superfície da Verm e região interlamelar da montmorillonita. Os sólidos contendo óxidos foram carregados com TC a partir de solução aquosa a 500 mg L^{-1} e os sistemas foram irradiados com lâmpada de vapor de mercúrio (sem bulbo) de 125 W UV-C por 100 h. Os sólidos carregados e irradiados sofreram troca posterior com cátion de sal de amônio, sendo os sobrenadantes analisados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, afim de elucidar possíveis fotoprodutos gerados. Os valores de adsorção de TC foram de 165,7; 76,4; 43,9 e 30,4 para Bent-Na^{+}, $VermV_xO_y$, Verm e $BentV_xO_y$, respectivamente. Contudo, a melhor fotoestabilidade foi observada para ambas matrizes *in natura*, e os valores de degradação foram 42,71; 89,5 e 94,8% para Bent-Na^{+}, Verm, $BentV_xO_y$ e $VermV_xO_y$, respectivamente. Logo, a presença do V_2O_5 favoreceu a degradação da TC. Nos sistemas mistos, maior fotodegradação ocorreu em $BentV_xO_yTiO_x$ (69,4%) em relação à $VermV_xO_yTiO_x$ (66,6%). As reações foram realizadas com sucesso, sugerindo que a pré troca dos argilominerais com VO^{+} resultou em adsorventes para amirolida e/ou precursores para formação do V_2O_5, com ou sem a presença de TiO_2, os quais alteraram a fotoestabilidade da TC previamente adsorvida.

Palavras-chave: montmorillonita; vermiculita; remediação ambiental; fotocatálise.

ABSTRACT

Title: Vanadium and titanium species modified clay minerals applied for amiloride hydrochloride adsorption and tetracycline photodegradation.

Author: Leandro Severino de Oliveira

Supervisors: Profª Drª Maria Gardênnia da Fonseca and Profª Draª Josy Antevelli Osajima

Environmental remediation by adsorption and photodegradation have been expanded in recent years due to the demand for new treatments from the presence of emerging contaminants in water. In present study, the interaction of amiloride and vanadyl (VO^{+}) exchanged bentonites and the photostability of tetracycline (TC) adsorbed on raw bentonite and raw vermiculite, and also in vanadium oxide and vanadium and titanium oxides clay minerals were investigated. The materials were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, infrared spectroscopy, UV-visible spectroscopy, X-ray spectroscopy, textural analysis by N_2 adsorption, zero charge potential and electron scanning microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping analysis. Sodium bentonite (Bent-Na^{+}) interacted with VO^{+} in the proportions of 100% (BentV1), 300% (BentV3) and 500% (BentV5) of the cation exchange capacity (CEC) of the clay and the matrices were subsequently applied amiloride removal from solution. The characterizations indicated that VO^{+} cations were incorporated into Bent-Na^{+}, mainly by ion exchange with interlayer sodium. Amiloride adsorption occurred at pH 5.8 in 20 min, whose maximum removal was 457.08; 374.64; 102.56 and 25.63 mg g^{-1} for Bent-Na^{+}, BentV1, BentV3 and BentV5, respectively. The BentV3 and vermiculite (Verm) exchanged with VO^{+} at 300% of the CEC were calcined for 4 or 6 h at 300 or 500 °C at 10 °C min^{-1} to form the V_xO_y supported in the clay minerals, being that oxide formation occurred at 500 °C for 6 h. The VO^{+} solids reacted with titanium isopropoxide in a basic pH and calcined under the same conditions in order to obtain TiO_2/V_xO_y anchored in the clay minerals. XPS spectra indicated the formation of V_2O_5, which EDS mapping indicated the V and T uniform distribution on the surface of both minerals, with anchoring of the oxides on the surface of Verm and the interlayer region of montmorillonite. The oxide modified solids were loaded with 500 mg L^{-1} TC aqueous solution and the systems were irradiated with a mercury vapor lamp (without bulb) of 125 W UV-C for 100 h. The loaded and irradiated solids were subsequent exchanged with ammonium organic cation, and the supernatants were analyzed by liquid chromatography coupled to mass spectrometry, in order to elucidate possible photoproducts generated after photo exposure. TC adsorption values were 165.7, 76.4, 43.9 and 30.4 for Bent-Na^{+}, VermV_xO_y, Verm and BentV_xO_y, respectively. However, better photostability was observed for both raw matrices than the V_xO_y matrices, whose degradation values were 42; 71, 89.5 and 94.8% for Bent-Na^{+}, Verm, BentV_xO_y and VermV_xO_y, respectively. Therefore, the presence of V_2O_5 improved the TC degradation. In mixed systems, better photodegradation occurred in Bent$V_xO_yTiO_x$ (69.4%) compared with Verm$V_xO_yTiO_x$ (66.6%). The reactions were successfully performed, suggesting that the pre-exchange of clays with VO^{+} resulted in adsorbents for amirolide and/or precursors for the formation of V_2O_5, with or without the presence of TiO_2, which altered the photostability of the previously adsorbed TC.

Keywords: montmorillonite. vermiculite. environmental remediation, photocatalysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O forte impulso atual relacionado à obtenção de novas tecnologias para remoção de contaminantes emergentes (CE) como os fármacos, frequentemente detectados em ecossistemas aquáticos, (ARSAND *et al.*, 2020; AUS DER BEEK *et al.*, 2016; CHAVES *et al.*, 2020; PIVETTA *et al.*, 2020; VERAS *et al.*, 2019), suscita a imensa preocupação associada aos graves riscos ambientais e à saúde humana e animal, assim como as consequências a longo prazo advindos dessas espécies, mesmo em baixas concentrações (CHAVES *et al.*, 2020; KLAUDIA *et al.*, 2019; LONAPPAN *et al.*, 2016; QUADRA *et al.*, 2017; RIZZI *et al.*, 2020).

Dentre as tecnologias de remediação, a adsorção é uma técnica promissora por exibir baixo custo inicial de implementação, alta eficiência e design operacional simples (MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018; SOPHIA A; LIMA, 2018). Como consequência, a busca por novos adsorventes eficientes, seguros e economicamente viáveis tem se intensificado (SOPHIA A; LIMA, 2018).

Os argilominerais são considerados materiais ecologicamente viáveis, que não oferecem risco ao meio ambiente quando utilizados, por exemplo, no tratamento de águas residuais (BISWAS *et al.*, 2019). Dentre as argilas, a bentonita possui reservas mundiais abundantes disponível a baixo custo e exibe propriedades como capacidade de intumescimento em água, adsorção e intercalação de moléculas orgânicas polares neutras ou catiônicas (BERGAYA, FAÏZA; JABER; LAMBERT, 2011; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013a), entre outras, que a atraem uma diversidade de aplicações, inclusive como adsorventes.

A elevada produção mundial da bentonita destaca a importância desse mineral. De acordo com a (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2020), a produção global total da bentonita em 2019 foi cerca de 18.5 milhões de toneladas. No Brasil, 1.0 tonelada da argila *in natura* custava apenas R$ 88,88 em 2017, segundo a Agência Nacional de Mineração.

Diversos estudos sinalizam a elevada eficiência e versatilidade da bentonita para a remoção de fármacos em meio aquoso (BIZI; EL BACHRA, 2020; CAVALCANTI *et al.*, 2019; DEL MAR ORTA *et al.*, 2019; GUÉGAN *et al.*, 2020; THIEBAULT, THOMAS; BOUSSAFIR, 2019). Seu comportamento físico-químico especial determina suas propriedades de adsorção, assim como a interação com espécies orgânicas e inorgânicas comumente usadas como agentes de modificação do filossilicato (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013b; VICENTE; GIL; BERGAYA, 2013).

De fato, a modificação de bentonitas por meio de reações de intercalação de compostos orgânicos (FRANÇA *et al.*, 2019; OLIVEIRA, TIAGO *et al.*, 2020), pilarização (CHAUHAN; SAINI; SUTHAR, 2020a, b, c), ativação ácida (BARBOOTI *et al.*, 2014; MAGED; KHARBISH; *et al.*, 2020) e térmica (MAGED; IQBAL; *et al.*, 2020), ampliam o seu uso. Tais modificações agregam novas propriedades e sítios de interação ao filossilicato, que estão intimamente ligadas ao desempenho de adsorção de fármacos e podem viabilizar novas aplicações (CHAUHAN; SAINI; SUTHAR, 2020c; MAGED; KHARBISH; *et al.*, 2020; OLIVEIRA, TIAGO *et al.*, 2020).

Dependendo da modificação, o material resultante pode exibir elevada área superficial (KHANKHASAEVA; DASHINAMZHILOVA; DAMBUEVA, 2017; KOMADEL, PETER, 2016; SANTOS *et al.*, 2015), novos sítios ácidos de Lewis (CHAUHAN; SAINI; SUTHAR, 2020a, c; WU, HONGHAI *et al.*, 2016), carga superficial positiva (FRANÇA *et al.*, 2019; MALVAR *et al.*, 2020; MARTINEZ-COSTA *et al.*, 2018), organofilicidade e hidrofobicidade (GUÉGAN *et al.*, 2020; OLIVEIRA, TIAGO *et al.*, 2018, 2020), entre outras características singulares, que melhoram sua afinidade por determinadas espécies de fármacos cuja interação era antes limitada por diversos fatores.

Argilominerais combinados com materiais nanoparticulados, como sílica, alumina, titânia, magnetita e carbono vem sendo aplicados em campos como adsorção, catálise, fase ativa de sensores, entre outros (RUIZ-HITZKY; ARANDA, 2014). Vale salientar que para a obtenção de materiais nanoparticulados, a síntese requer proteção, estabilização e suportes adequados para evitar aglomeração de partículas. Dessa forma, os argilominerais lamelares, tem atuado como bons suportes para a imobilização de nanopartículas desses óxidos metálicos (SUN, BING *et al.*, 2017).

Dos óxidos metálicos imobilizados em argilominerais se destacam os óxidos de titânio (TiO_2) e vanádio (V_2O_5) utilizados independentes ou combinados como catalisadores para adsorção ou oxidação de moléculas orgânicas ou como fotocatalisadores para degradação de contaminantes (BEL HADJLTAIEF *et al.*, 2016) (FEI *et al.*, 2008) (LI, YAMEI *et al.*, 2013). Os argilominerais como suportes para o TiO_2 favorecem uma melhor distribuição das partículas e, consequentemente, melhora suas propriedades catalíticas (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015), para degradação de poluentes como corantes (DJELLABI *et al.*, 2015), herbicidas (BELVER *et al.*, 2017), fármacos (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017), entre outros contaminantes. Heteroestruturas de óxido de titânio em argilominerais podem ser obtidas por diversas rotas de síntese, tais como processos sol-gel (BARBOSA *et al.*, 2015), hidrotermais ou solvotermais (SZCZEPANIK *et al.*, 2017), entre outros. Além disso, há uma

boa variedade estrutural como argilas pilarizadas (BAHRANOWSKI *et al.*, 2015), nanopartículas do dióxido de titânio imobilizadas nesses filossilicatos (MISHRA; MEHTA; BASU, 2018), pilares mistos (BAHRANOWSKI *et al.*, 2015), impregnação de nanopartículas metálicas (TAHIR, 2017) e ainda óxidos mistos (KUBACKA *et al.*, 2007).

Os óxidos de vanádio suportados em argilominerais são reportados como potenciais materiais para uso em catálise, principalmente no que se refere a reações de oxidação (SORIANO *et al.*, 2015). Geralmente, a imobilização desse óxido na superfície de filossilicatos se dá, principalmente, por síntese hidrotérmica (MJEJRI; SEDIRI, 2016) e solvotérmicas (CHINE; SEDIRI; GHARBI, 2012) partindo de diferentes precurcores como alcóxidos (MJEJRI; SEDIRI, 2016) e vanadatos (BARTHOS *et al.*, 2017).

A presença de vanádio em materiais lamelares e, principalmente, em argilominerais também pode ocorrer como sistemas mistos em argilas pilarizadas (ARFAOUI, JIHENE *et al.*, 2017) (SORIANO *et al.*, 2015) ou com a presença de outros óxidos incorporados previamente, como é o caso do TiO_2 (ARFAOUI, J. *et al.*, 2008), principalmente, se os catalisadores forem direcionados para a fotodegradação de poluentes emergentes. Nos últimos anos, alguns estudos propõem a impregnação de sistemas mistos com a presença de outros metais afim de melhorar suas propriedades catalíticas (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017) (BELVER *et al.*, 2017)(MULEWA; TAHIR; AMIN, 2017)(TAHIR, 2017). O uso de sistema mistos envolvem dopagem (BELVER *et al.*, 2017), revestimento (LI, YAMEI *et al.*, 2013) ou impregnação de nanopartículas (MISHRA; MEHTA; BASU, 2018).

Nesse sentido, o presente estudo investiga, a adsorção do cloridrato de amilorida com bentonitas trocadas com vanadila e a fotoestabilidade de tetracicilna adsorvida em bentonitas e vermiculitas, *in natura* e modificadas com óxido de vanádio e sistemas mistos de vanádio e titânio. Todos esses sistemas são inéditos e a abordagem de verificar a fotoestabilidade da tetraciclina no estado sólido é também uma vertente desafiadora tendo em vista que os fotoprodutos gerados necessitam de identificação. Em suma, o presente estudo vislumbrou a elucidação da influência dos óxidos nas diferentes superfícies de argilominerais para a estabilidade da tetraciclina e também propor novas rotas de síntese para os sistemas propostos, ressaltando que embora a incorporação de TiO_2 em argila seja muito discutida na literatura, a combinação com óxido de vanádio é inédita.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar híbridos derivados de filossilicatos naturais e espécies de vanádio/titânio para ensaios de adsorção e fotoestabilidade de fármacos adsorvidos nas matrizes inorgânicas propostas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Obter vermiculita e bentonita trocadas com íons vanadila.
- Obter V_2O_5 nas matrizes dos filossilicatos e avaliar o comportamento da estrutura dos híbridos obtidos.
- Obter os filossilicatos modificados com óxido de titânio e vanádio, simultaneamente, e avaliar a influência dos métodos de síntese e o efeito da matriz nas propriedades estruturais dos sólidos híbridos obtidos,
- Avaliar a incorporação de TiO_2 nas matrizes modificadas com íon vanadila;
- Adsorver cloridrato de amilorida nas matrizes de bentonita trocadas com íons vanadila;
- Adsorver cloridrato de tetraciclina nos argilominerais *in natura* e modificadas com óxidos;
- Avaliar a fotoestabilidade da tetraciclina adsorvidos nos filossilicatos *in natura* e modificados com espécies de titânino e vanádio;
- Identificar os fotoprodutos gerados em caso de fotodegradação do fármaco adsorvido.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE: OCORRÊNCIA E RISCOS

Os fármacos têm se apresentado com frequência em ambientes aquáticos em todo o mundo (AUS DER BEEK *et al.*, 2016). São classificados como poluentes emergentes pois não estão cobertos pelas legislações e regulamentos vigentes, e mesmo em concentrações muito baixas, estas substâncias revelam efeitos subletais na biota e riscos elevados à saúde pública (CHAVES *et al.*, 2020; QUADRA *et al.*, 2017).

A maioria dessas moléculas não é produzida naturalmente, podem exibir diferentes estruturas e caracteristicas físico-químicas e sua ocorrência no ambiente está relacionada à atividades antropogênicas, como descargas de dejetos, resíduos sólidos e esgotos, diretamente ou tratados, em rios, lagos e zonas costeiras (AKHBARIZADEH *et al.*, 2020; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). A progressão dessa problemática é crescente, devido sua associação com o aumento da produção e consumo de produtos farmacêuticos, sendo o Brasil um dos dez maiores produtores de medicamentos do mundo (QUADRA *et al.*, 2017). Esta perspectiva correlaciona-se com crescimento populacional e práticas inoportunas, porém banais entre os brasileiros, como a venda de medicamentos sem receita médica, popularização da automedicação e descartes inadequados (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; MAGDA *et al.*, 2014).

Uma grande diversidade de fármacos foram recentemente detectados em ambientes aquáticos brasileiros, em diferentes faixas de concentração (Tabela MS1/ **APÊNDICE A**) (CHAVES *et al.*, 2020; QUADRA *et al.*, 2017; SPOSITO *et al.*, 2018). Estas espécies são, comumente, provenientes de águas residuais industriais e domésticas, efluentes hospitalares, lixiviados de aterros sanitários, entre outros (CASTRO, 2019; LUO *et al.*, 2014). Além disso, o uso veterinário é outra importante fonte de emissão de medicamentos para o meio ambiente, visto que, na produção animal (pecuária, avicultura e aquicultura) são essenciais para o agronegócio brasileiro (MONTEIRO, SÉRGIO H. *et al.*, 2016; MOONEY *et al.*, 2020).

As moléculas farmacológicas, seus metabólitos e derivados, podem atingir compartimentos ambientais por diferentes rotas (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). Os efluentes de estações de tratamento são as fontes mais pontuais para emissão destes contaminantes, uma vez que, são liberados pela população, por via excreta ou descarte, e coletados pelas linhas de esgotos que, comumente, não possuem estações de tratamento projetadas para removê-lo (BRACK *et al.*, 2015; WILKINSON *et al.*,

2017). Desse modo, após a liberação, estas substâncias podem particionar na água e/ou depositar-se em sedimentos e biota de acordo com suas propriedades físico-químicas e bioquímicas, e as características intrínsecas do meio (CASTRO, 2019).

A presença dos contaminantes farmacológicos em sistemas aquáticos pode afetar significativamente os organismos presentes e integridade destes ecossistemas (DE ANDRADE *et al.*, 2018). Neste sentido, a presença de fármacos tem sido associada a redução da vida útil e das taxas de reprodução de determinadas espécies aquáticas (QUADRA *et al.*, 2017), alterações comportamentais de peixes e extinção de espécies (KIDD *et al.*, 2007; MARTINS, MARIANA F.; COSTA; BIANCHINI, 2020), intoxicação aguda de espécies aquáticas e imposex (HENRY; BLACK, 2008), redução da diversidade de microinvertebrados em lagos e rios (MALAJ *et al.*, 2014), efeitos toxicológicos generalizados na biodiversidade aquática (CHAVES *et al.*, 2020).

Os compostos farmacêuticos hidrofóbicos tendem a se bioacumlar, suas propriedades lipofílicas permitem a interpenetração nos tecidos de espécies aquáticas, entrando em cadeias alimentares aquáticas e terrestres, onde humanos podem ser expostos diretamente ou indiretamente (MEZZELANI *et al.*, 2016; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Além disso, em misturas complexas de contaminantes, os efeitos toxicológicos associados a sinergia das substâncias, ainda pouco entendidos, podem prover problemas ambientais e de saúde pública ainda mais preocupantes (AGUIRRE-MARTÍNEZ *et al.*, 2017).

Outra problemática de relevância associada a contaminação de efluentes aquáticos com fármacos é a resistência bacteriana, e a ocorrência de novas bactérias multirresitantes, que tornou-se um fenômeno cada vez mais regular (PAULUS; HORNSTRA; MEDEMA, 2020; RICHARDSON; KIMURA, 2020; ROUSHAM; UNICOMB; ISLAM, 2018).

A resistência bacteriana é, comumente, associada ao uso excessivo ou indevido de antibióticos, assim como, tratamentos terapêuticos incompletos (O'FLAHERTY; CUMMINS, 2017). Outro fator contribuinte é presença de antibióticos no meio ambiente, sendo esta uma das classes de medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos (PATEL *et al.*, 2019). Dentre as vias apresentadas outrora, cabe ainda destacar a emissão de antibióticos via excreta. Estes compostos podem ser eliminados na sua forma integra ou como metabólitos. Os metabólitos e outros produtos gerados em possíveis processos de degradação podem apresentar atividade antibiótica (ARSAND *et al.*, 2020). Além disso, os metábolitos podem voltar a sua forma original, por meio de reações no meio ambiente – acetilação, di-hidroxilação e outras reações (KÜMMERER, 2009a, b). Desse modo, a presença destas espécies químicas em efluentes aquáticos, mesmo em concentrações vestigiais, pode oferecer doses antibióticas

subterapêuticas, resultando no desenvolvimento de cepas bacterianas resistentes (ARSAND *et al.*, 2020).

A resistência bacteriana não é um fenômeno recente, porém, ainda é uma das problemáticas mais preocupantes da medicina humana e veterinária, uma vez que, sua ocorrência está se acumulando de forma acelerada, enquanto as ferramentas mundiais para combatê-la estão diminuindo em número e eficiência, elevando as taxas de mortalidade (KÜMMERER, 2009b; O'FLAHERTY; CUMMINS, 2017).

Neste contexto, é relevante destacar que as instalações municipais de tratamento de águas residuais no Brasil oferecem até estágios secundários de tratamento, promovendo uma remoção limitada de contaminantes emergentes (MACHADO, KELLY C. *et al.*, 2016). Além disso, o país enfrenta um histórico de problemas relacionados a saneamento, agravados pelo crescimento populacional desenfreado, sendo bastante comum, descargas de esgoto bruto diretamente nos recursos hídricos em vários municípios brasileiros (MONTAGNER; JARDIM, 2011; MONTAGNER *et al.*, 2014). Esse cenário se repete em outros países da América Latina, como Argentina, Colômbia e México (REICHERT *et al.*, 2019; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Os tratamentos terciários, que compreendem processos físico-químicos como adsorção, fotólise, degradação por UV, osmose reversa, nanofiltração e oxidação química (convencional ou avançada), são apresentados como as estratégias mais eficientes para remoção de produtos farmacêuticos em meio aquático (DE AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; PATEL *et al.*, 2019). No entanto, a aplicação desses procedimentos é raramente verificada no Brasil (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016). Por esse ângulo, é urgente o melhoramento das políticas e tecnologias de saneamento, bem como, a implementação de estratégias eficientes e de mais fácil acesso para tratamentos terciários e descontaminação de efluentes contaminados em países subdesenvolvidos.

2.2 FILOSSILICATOS

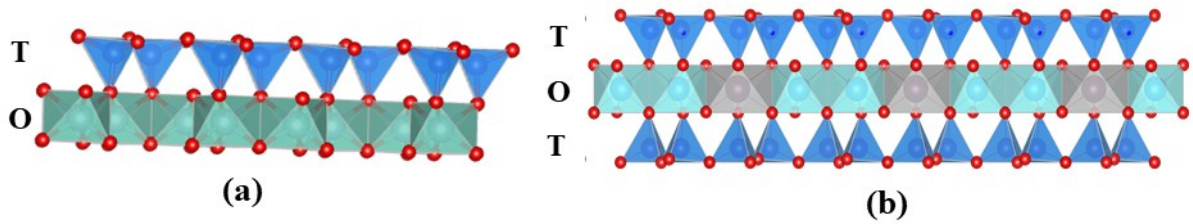
Os filossilicatos podem ser encontrados na natureza ou serem sintetizados em laboratório (BERGAYA, F.; LAGALY, 2013a), sendo classificados basicamente tomando como critérios a estrutura lamelar (planar e não planar), tipo de arranjo cristalino, carga e ocupação dos sítios octaédricos.

Esses materiais podem apresentar estrutura 1:1 ou 2:1; as estruturas 1:1 são compostas por uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica (T:O), enquanto as estruturas 2:1

apresentam uma folha octaédrica cercada por duas folhas tetraédricas (T:O:T). Na folha tetraédrica um cátion T (geralmente Si^{4+}, Al^{3+} e Fe^{3+}) está ligado a quatro átomos de oxigênio ligados a tetraedros adjacentes através dos vértices dos oxigênios basais formando um hexágono bidimensional. Na folha octaédrica um cátion M (predominantemente Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}) é ligado a seis átomos de oxigênio, a conexão entre os octaedros se faz através das arestas tendo uma simetria também hexagonal ou pseudohexagonal (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2013).

As folhas tetraédricas e octaédricas são conectadas entre si através dos oxigênios apicais do tetraedro com o oxigênio, denominado octaédrico aniônico, da folha octaédrica, conforme ilustrado na Figura 2.1 originando as lamelas do tipo 1;1 e 2;1.

Figura 2.1: Estrutura das lamelas do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1 em filossilicatos



2.2.1 Bentonitas

O termo bentonita designa as argilas brutas contendo pelo menos 50% de esmectitas e, particularmente, Mt (BERGAYA, JABER, LAMBERT, 2011), contudo, tecnicamente as argilas esmectíticas são denominadas bentonitas (MENEZES *et al.*, 2009).

A Mt é um filossilicatos com estrutura lamelar 2:1 com arranjo T:O:T, com camadas em dimensões em nanômetros (≈ 1 nm), e carga negativa da lamela (x≈ 0,2 - 0,6) em suas camadas neutralizadas por cátions trocáveis hidratados geralmente Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+} e capacidade de troca catiônica (CTC = 80-100 cmol(+)/kg). A carga negativa se dá por substituições estruturais de cátions tetravalentes (M^{4+}) por trivalentes (M^{3+}) na folha tetraédrica ou cátions trivalentes (M^{3+}) por bivalentes (M^{2+}) na folha octaédrica, deixando a superfície com excesso de carga negativa (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2013; (BERGAYA, 2015). Os cátions hidratados trocáveis, presentes na região interlamelar das esmectitas, são estabilizados por atração eletrostática com a carga negativa da superfície das lamelas.

Os cátions interlamelares podem gerar diversas modificações nas propriedades das esmectitas, tais como capacidade de intumescimento, CTC, distância interlamelar, etc. (WU, LIMEI; LIAO; LV, 2015). Os íons Na^{+} e Li^{+}, por exemplo, tem maior hidratação dentro da

lamela, enquanto o íon K^+ hidrata menos que os dois, ficando mais próximo das camadas e diminuindo a propriedade de intumescimento (WU, LIMEI; LIAO; LV, 2015). Além da troca catiônica, as moléculas de água interlamelar podem ser substituídas por moléculas orgânicas neutras, trazendo a hidrofobicidade ao argilomineral (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2013).

2.2.2 Vermiculita

A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, de estrutura 2:1 planar, que pode ser dioctaédrica, mas predominantemente trioctaédrica (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2013). É um mineral estratificado formado pela modificação hidrotermal de micas, como biotitas. A vermiculização ocorre com uma lixiviação progressiva de íons K^+ com o aumento concomitante de água (MUIAMBO *et al.*, 2015). As substituições isomórficas ocorrem nesse sólido causando um excesso de cargas negativas espalhadas na sua lamela, sendo que na folha tetraédrica poderá haver substituições de Si^{4+} por Al^{3+}, e na folha octaédrica há substituições de Al^{3+} por Mg^{2+} por Fe^{2+} (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2016). A carga resultante das substituições presentes na estrutura varia de 0,6 – 0,9 para metade de célula unitária b (BERGAYA, FAÏZA; JABER; LAMBERT, 2011). Essa carga negativa é contrabalanceada por cátions hidratados presentes no espaço interlamelar, que são predominantemente íons Mg^{2+}, podendo ser encontrado, em menores quantidades, íons Ca^{2+}, Na^+ e K^+ (FOSTER, 1963) resultando em uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC), que varia de 100 a 150 meq/100 g (CARRADO *et al.*, 2006).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é considerada como um dos processos verdes de remoção de CEs de ambientes aquáticos, eficaz e de baixo custo (LU *et al.*, 2014; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018; SOPHIA A; LIMA, 2018). O método ganhou destaque por ser eficaz na remoção de poluentes dissolvidos e evitar a formação de subprodutos, durante o tratamento, que podem ser ainda mais tóxicos que os fármacos de origem (SOPHIA A; LIMA, 2018).

De acordo com a IUPAC (CALVERT, 1990), o termo adsorção refere-se ao processo pelo qual um adsorbato (moléculas de gás, substâncias dissolvidas ou líquidos) adere à superfície do adsorvente (material sólido ao qual outra espécie é adsorvida em uma camada superficial) por meio de forças físicas fracas (adsorção física) ou química mais forte forças (adsorção química).

Diversos fatores podem ser considerados para escolha adequada de um adsorvente, como: concentração e tipo de micropoluente, relação custo/benefício, capacidade de adsorção, regeneração e recuperação, seletividade para um grande volume de água, além da disponibilidade, ecotoxicidade e capacidade de geração de resíduos/lodo (BISWAS *et al.*, 2019; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018).

Adsorventes a base de argilominerais como a Mt dispõem de características singulares, pelos quais concebe-se forte impulso cientifico na utilização desses materiais no tratamento de água e efluentes aquáticos contaminados com fármacos, entre outros poluentes (MAGED; KHARBISH; *et al.*, 2020). Em comparação com outros materiais, os argilominerais são adsorventes abundantes e economicamente viáveis, cujo preço pode chegar a ser até vintes vezes menor do que o carvão ativado, por exemplo, apresentando eficiência equivalente ou mesmo superior na capacidade de remoção de fármacos em água, em relação a este material carbonáceo e à outros silicatos (BEHERA; OH; PARK, 2012; SADRI *et al.*, 2018; SRINIVASAN, 2011).

A exemplo, Bizi e El Bachra, (2020) investigaram o desempenho de adsorção do antibiótico ciprofloxacina por diversos materiais: duas amostras de carvão ativado, diatomita, caulim k7A, duas bentonitas ricas em Mt e uma esmectita rica em estevensita), no entanto, a bentonita comercial (MONADOR- 20 μm), com 98% de Na-Mt, foi o adsorvente que apresentou o melhor desempenho.

Outros estudos relataram que filtros contendo uma amostra de Mt modificada com o surfactante otadeciltrimetilamônio foram mais eficientes na remoção dos fármacos fosfato de dexametasona sódica (SULAIMAN, SALEH *et al.*, 2014), ácido mefenâmico (KHALAF; AL-RIMAWI; KHAMIS; NIR; *et al.*, 2013), diclofenaco potássico (KARAMAN *et al.*, 2012), diazepam (SULAIMAN, S. *et al.*, 2016), ibuprofeno (KHALAF; AL-RIMAWI; KHAMIS; ZIMMERMAN; *et al.*, 2013) e amoxicilina (AWWAD *et al.*, 2015) do que aqueles contendo um determinado carvão ativado. Esses resultados demonstram o elevado potencial desses materiais na adsorção de contaminantes farmacêuticos de sistemas aquosos. Desse modo, as caracteristicas estruturais e propriedades que proporcionam tal desempenho serão abordadas.

2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DOS ARGILOMINERAIS

Os argilominerais podem ser modificados por diferente rotas, possibilitando a interação com substâncias orgânicas e inorgânicas (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). Partindo dessa perspectiva, a formação de estruturas híbridas, a partir desses materiais, tem

movimentado bastante interesse para a catálise (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017). De fato, as argilas foram usadas como catalisadores na indústria petroquímica até os anos sessenta quando apareceram as zeólitas, sólidos porosos, que substituíram os catalisadores à base de argilas. Entretanto, ao final do século XX, as argilas ganharam mais uma vez a atenção dos pesquisadores devido à funcionalidade decorrente da descoberta do processo de pilarização (SUN, BING *et al.*, 2017). Da década de 1990 aos dias atuais, os estudos com esses minerais para o uso como catalisadores tem aumentado consideravelmente.

Os primeiros estudos se iniciaram com as reações orgânicas, tendo em vista que, os argilominerais atuam como catalisadores por processos de transferência de energia, reações redox, estabilização de intermediários de reações e até mesmo pela acidez de seus sítios (NEGRÓN-MENDOZA, 1995) (SUN et al., 2017). Na década de 1970, pesquisadores na área de catálise começaram a dar importância para o estudo da estrutura dos catalisadores para identificar fases ativas e estabelecer relações entre a estrutura de a atividade desses materiais, permitindo assim o desenho de catalisadores mais ativos e seletivos (GUERRERO-PÉREZ, 2017).

2.4.1 Argilominerias modificados com espécies metálicas e suas aplicações em catálise

Estruturas convencionais baseadas em zeólitas, MOF's[1] e sólidos mesoporosos ordenados, receberam uma grande atenção nas últimas décadas devido à grande área superficial, organização tridimensional (3D) e porosidades específicas desses materiais. Contudo, recentemente foram desenvolvidas novas estruturas porosas baseadas no uso de hidrólise e policondensação de álcóxidos, típicos de sínteses sol-gel, na presença de materiais com organização bidimensional (2D), como os filossilicatos, gerando também sólidos porosos com elevada área superficial (RUIZ-HITZKY; ARANDA, 2014).

Uma rota para a obtenção de óxidos metálicos suportados em argilominerais foi preconizada por Ruiz-Hitzky e Aranda, na qual se inicia com a deslaminação de esmectitas e vermiculitas por intercalação de íons alquilamônio e posterior hidrólise de alcóxidos metálicos. Nesse processo, redes de óxidos metálicos são geradas na região interlamelar desses silicatos,

[1] Metal-organic frameworks (Estruturas metalorgânicas) são uma classe de materiais cristalinos que consistem em ligações de coordenação entre cátions de metais de transição e de ligantes orgânicos multidentados. A estrutura dos MOFs é caracterizada por uma estrutura aberta que pode ser porosa (materiais porosos). Os MOFs podem ser usados para armazenamento, purificação e separação de gás, bem como aplicações de catálise e detecção (BENNETT, [S.d.]).

causando assim a deslaminação e, consequentemente, o aumento da área superficial do material final (LETAÏEF *et al.*, 2006).

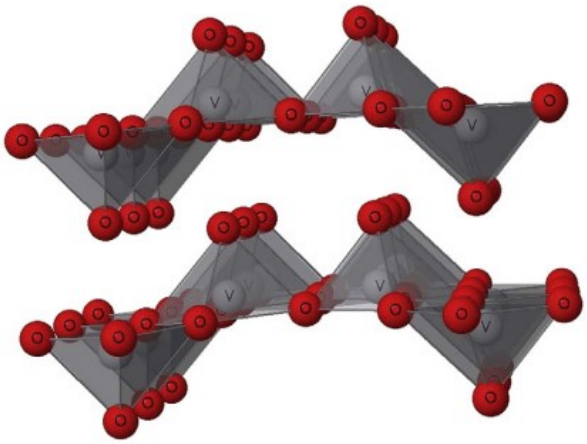
Outra forma de modificação desses argilominerais tendo como escopo a catálise é a pilarização. Define-se como pilarização o processo em que um composto lamelar é transformado em um material micro e/ou mesoporoso termicamente estável, sem destruição da estrutura lamelar durante o processo. Com base nisso, os sólidos pilarizados devem apresentar, como requisitos, i) estabilidade térmica e distribuição de pilares ao nível molecular nas lamelas da argila, ii) ordenação das lamelas presentes no sólido que permitam gerar padrões de difração por técnicas de DRX e, consequentemente, determinar o espaçamento do material no plano d_{001}, e iii) apresentar porosidade no espaço interlamelar o suficiente para permitir a entrada, no mínimo, da molécula de N_2 (IUPAC, 2014) (SCHOONHEYDT *et al.*, 1999). Os pilares presentes nos argilominerais modificam sua porosidade e alteram suas propriedades graças a presença do óxido metálico formado no processo (FATIMAH *et al.*, 2010). Nos últimos anos o uso de argilominerais pilarizados com espécies de outros metais além do alumínio, bem como o uso de pilares mistos tem sido reportado na literatura (FATIMAH; WIJAYA; NARSITO, 2015). Pilares de titânia nesses silicatos, por exemplo, vem sendo relatados como eficientes fotocatalisadores, tendo em vista a porosidade e consequente aumento da área superficial (FATIMAH *et al.*, 2010).

Dos óxidos metálicos utilizados em processos catalíticos se destacam os óxidos de titânio (TiO_2) e vanádio (V_2O_5) utilizados independentes ou combinados como catalisadores para oxidação de moléculas orgânicas bem como fotocatalisadores para degradação de contaminantes (BEL HADJLTAIEF *et al.*, 2016) (FEI *et al.*, 2008) (LI, YAMEI *et al.*, 2013).

2.4.2 Óxidos de vanádio em argilominerais para fins catalíticos

Os principais óxidos de vanádio ocorrem como valência única em estados de oxidação V^{2+} a V^{5+}, na forma de VO, V_2O_3, VO_2 e V_2O_5. Entretanto, óxidos com valência mista também são possíveis levando em consideração o diagrama de fases vanádio-oxigênio, sendo tais óxidos mistos resultado de defeitos ou vacâncias. O V_2O_5 é o óxido de maior estado de oxidação do vanádio sendo, portanto, o mais estável dos sistemas V-O. O V_2O_5 cristaliza-se numa estrutura de célula unitária ortorrômbica, tem estrutura lamelar composta de bipirâmides trigonais distorcidas, apresentando oxigênios coordenados tetraedricamente ao vanádio como ilustrado na Figura 2.2 (BEKE, 2011) (GALY, 1992).

Figura 2.2: Vista em perspectiva de duas camadas do V_2O_5.



Adaptado de (BEKE, 2011)

Muitas outras propriedades são observadas para este material, tais como ópticas, magnéticas e eletroquímicas, o que confere uma gama de aplicações, como dispositivos eletrônicos, sensores químicos, emissores de campo e catalisadores (ZHEN *et al.*, 2015). Alguns compostos de vanádio são usados como importantes catalisadores, em processos de contato para fabricação de ácido sulfúrico, como catalisador de oxidação na síntese de anidridos maléico e ftálico, na produção de poliamidas como o nylon, na oxidação de substâncias orgânicas, como o etanol (álcool comum) a acetaldeído, açúcar a ácido oxálico e o antraceno a antraquinona (PEIXOTO, 2006).

Alguns métodos de obtenção de óxido de vanádio nanoestruturado são reportados na literatura, é o caso do método por decomposição térmica (JALALY; GOTOR; SAYAGUÉS, 2018), síntese hidrotérmica (MJEJRI *et al.*, 2016), pulverização química e solvotermal (CHINE; SEDIRI; GHARBI, 2012), obtidos também em diversas morfologias como nanofios, nanotubos, entre outros (MJEJRI; SEDIRI, 2016). No entanto, o controle da morfologia durante a síntese do V_2O_5 é um desafio (ZHEN *et al.*, 2015).

Diante disso, estudos relataram que os óxidos de vanádio suportados, se mostraram mais ativos e seletivos em reações de oxidação, além de apresentarem baixo custo e uma melhoria em algumas de suas propriedades, como por exemplo, a resistência mecânica (GUERRERO-PÉREZ, 2017). Os óxidos de vanádio suportados em argilominerais são reportados como potenciais catalisadores para reações de oxidação (GAO; XU, 2006) (SORIANO *et al.*, 2015). Na Tabela 2.1, são elencados alguns sistemas e aplicações para espécies de vanádio suportadas em argilominerais.

Tabela 2.1: Alguns sistemas V/argilomineral utilizados como catalisadores.

Sistema	Método	Aplicação	Autor/ano
Preparação catalisadores de vanádio suportado em argilas pilarizadas com alumina	- Preparação do íon de Keggin para pilarização de cloisita e montmorillonita - Impregnação úmida do óxido de vanádio utilizando vanadato de sódio como precursor com posterior calcinação à 500 °C	Sem aplicação (Síntese e caracterização)	(VICENTE *et al.*, 2003)
Óxido de vanádio suportado em argilominerais para catálise	- Tratamento ácido do argilomineral - Impregnação por via úmida com metavanadato de amônio 700 °C por 5 h	Hidroxxilação seletiva de benzeno para fenol	(GAO; XU, 2006)
Óxido de vanádio suportado em argila pilarizada com silício	-Intercalação de íons alquilamônio - Pilares de silício obtido pelo processo sol-gel (TEOS) posterior calcinação 500 °C durante 4h. - Impregnação do óxido via seca e úmida, usando precursor vanadato de amônio.	Oxidação seletiva de H_2S	(SORIANO *et al.*, 2015)
Vanádio suportado em argila pilarizada com Mo/Ti	- HIntercalação do polihiroxicátion das espécies de Mo/Ti com posterior calcinação em atmosfera de O_2 à 400 °C - Impregnação com vanadato de amônio e posterior calcinação à 400 °C por 3h.	Conversão de NO	(ARFAOUI, JIHENE *et al.*, 2017)

O óxido de vanádio suportado em Mt pilarizada com silício resultou em um catalisador com boa atividade e seletividade para reações de oxidação de H_2S a enxofre elementar. No estudo, a síntese do óxido foi feita pela impregnação úmida e seca, com posterior calcinação. O material proposto apresentou uma conversão de 70% em enxofre elementar e uma baixa taxa de conversão em SO_2, sendo este último um produto indesejado (SORIANO *et al.*, 2015). De fato, estudos apontam que a maior atividade do óxido de vanádio para conversão de H_2S, se dá com modificação da estrutura desse material, seja por inserção de outros metais, combinação de óxidos ou o uso de suportes (SHIN; PARK; CHUNG, 2000).

Os estudos de incorporação do óxido de vanádio por troca iônica em materiais lamelares com espécies de vanádio são escassos. Por exemplo, a magadeíta, que é um silicato lamelar sintético de sódio livre de alumínio, reagiu com um sal de vanádio e sua posterior calcinação levou à formação do óxido de vanádio ancorado na magadeíta (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017). Os materiais obtidos foram avaliados em relação as propriedades óticas, magnéticas e morfológicas para uso posterior como catalisador em reações orgânicas.

Geralmente, os estudos com a presença de espécies de vanádio em materiais lamelares e, principalmente, em argilominerais se dá com sistemas mistos. Sendo os materiais de partida argilas pilarizadas (ARFAOUI, JIHENE *et al.*, 2017) (SORIANO *et al.*, 2015) ou com a

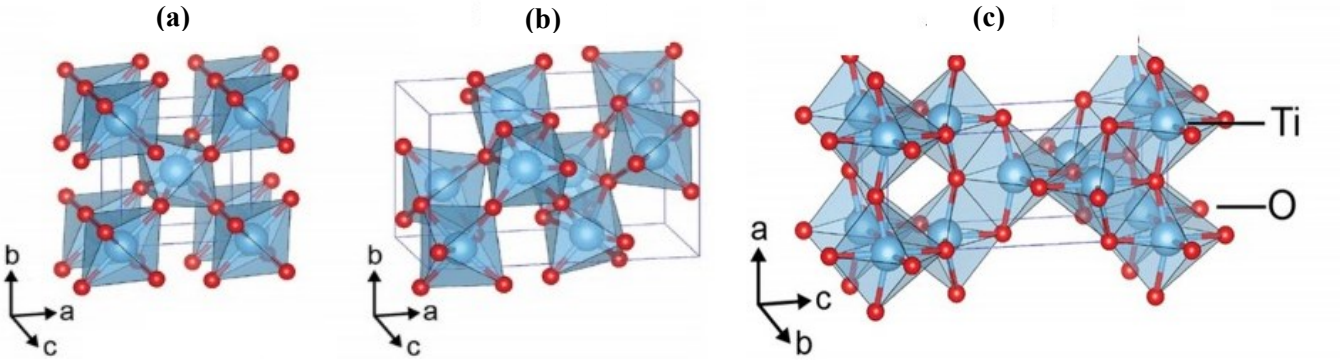
presença de outros óxidos prévios, como é o caso do TiO_2 (ARFAOUI, J. *et al.*, 2008). No **Capítulo 3**, nos restringiremos ao uso de argilominerais modificados somente com espécies de vanádio e mais detalhes serão apresentados.

2.4.3 Óxidos de titânio em argilominerais para fins catalíticos

O TiO_2 é um material que se apresenta em três fases distintas: anatase, ruilo e broquita, apresentando formas cristalinas tetragonal, no caso da fase anatase e rutilo, e arranjo ortorrômbico no caso da broquita, conforme ilustrado na Figura 2.6. A estrutura do TiO_2 é formada por íons titânio IV (Ti^{4+}) coordenados octaedricamente por seis íons óxido (O^{2-}), a rede cristalina apresenta octaedros ligados pelos vértices e arestas. A fase rutilo apresenta octaedros não perfeitos, com diferentes comprimentos de ligações Ti-O equatoriais e axiais. Na anatase, a simetria é ainda menor devido a alterações das posições dos oxigênios equatoriais. A diferença da rutilo para a fase anatase pode ser feita pela distorção e conectividade dos octaedros (KUMAR; RAO, 2014).

A broquita é a fase mais difícil de ser obtida, necessitando de condições especiais, sendo rutilo e anatase, as fases que possuem considerável importância em aplicações industriais (HAGGERTY *et al.*, 2017). As propriedades óticas e elétricas da anatase justificam sua atividade melhor fotocatalítica (KUMAR; RAO, 2014).

Figura 2.3: Estruturas cristalinas das fases do TiO_2. Em (a) fase rutilo, (b) broquita e (c) anatase.



Adaptado de (HAGGERTY *et al.*, 2017)

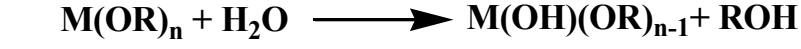
O óxido de titânio pode ser obtido puro ou suportado partindo de diferentes precursores como $TiCl_4$ (ROSSETTO *et al.*, 2010) e alcóxidos (BARBOSA *et al.*, 2015) através de diversos métodos, como processos sol-gel (BARBOSA *et al.*, 2015), hidrotermais ou solvotermais

(SZCZEPANIK *et al.*, 2017), por eletrodeposição (HACHISU *et al.*, 2016), por micro-ondas (FATIMAH; WIJAYA; NARSITO, 2015), entre outros (MALEKSHAHI BYRANVAND *et al.*, 2013) (SCHNEIDER *et al.*, 2014).

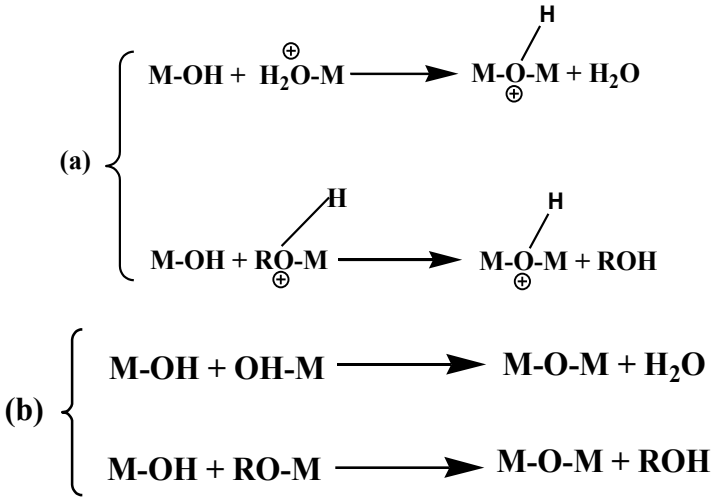
O processo sol-gel é uma das rotas mais utilizadas para síntese de TiO_2 por ser um método simples, de baixo custo e que permite a formação controlada e porosa das partículas (ZHANG, XIANG; CRESSWELL, 2016). A química do processo é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e, subsequente, condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares, conforme ilustra o esquema de reações da Figura 2.3 (HENCH; WEST, 1990) (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995) (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Figura 2.3: Hidrólise e condensação do alcóxido metálico no método sol-gel.

1ª etapa: hidrólise do precursor para obtenção de M-OH



2ª etapa: Condensação por (a) olação (b) oxolação



Tais reações de condensação dependem do pH, acima de pH 7, por exemplo, a polimerização é extremamente rápida. Em pH baixos a velocidade de transição sol-gel é proporcional a concentração de H_3O^+ (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995) (SOLOVIEV *et al.*, 2001).

Uma desvantagem do processo sol-gel é que há formação de fases amorfas após a condensação de espécies químicas, fazendo-se necessário um tratamento térmico para se obter

a fase cristalina desejada, o que pode comprometer a fase suporte, dependendo da temperatura de calcinação.

O processo hidrotermal pode ser utilizado para obter-se uma fase e/ou morfologia desejada do TiO_2 podendo usar variáveis de aquecimento de forma convencional ou por micro-ondas, sendo este último uma vantagem para a síntese, tendo em vista que pode diminuir consideravelmente a temperatura e o tempo de reação (CHO *et al.*, 2016) (ZHOU *et al.*, 2017). Tal processo geralmente é utilizado para a obtenção diferentes morfologias e fases variando as condições de síntese, como a concentração do precursor, o pH e o tempo de reação (ALI *et al.*, 2018).

No entanto o óxido de titânio apresenta algumas desvantagens derivadas da baixa porosidade e a dificuldade de separação das nanopartículas sólidas, o que reduz o seu potencial na aplicação catalítica (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Além disso, o uso desse material em solução torna a sua recuperação complicada e, apesar da baixa toxicidade, são reportados possíveis riscos ambientais visto que, as partículas do TiO_2 podem ser potencialmente liberadas durante sua síntese, uso ou descarte de substratos reacionais contendo resíduos desse sólido (SZCZEPANIK *et al.*, 2017).

Neste sentido, muito esforço vem sendo feito na modificação de TiO_2 a fim de superar estas limitações. Diferentes alternativas têm sido propostas para melhorar a sua atividade catalítica tais como, controle do seu tamanho de partícula, dopagem ou suportá-lo em sólidos porosos (BELVER *et al.*, 2017). Neste último aspecto, os argilominerais surgem como alternativa de suporte para o TiO_2.

O uso mais recorrente desse óxido suportado em argilominerais, se dá para a degradação de compostos orgânicos vistos como contaminantes, como é o caso de corantes. Na Tabela 2.3, estão listados alguns sistemas utilizando argilominerais como suportes para TiO_2, seus métodos e aplicações.

Tabela 2.2: Alguns sistemas TiO_2/argilomineral utilizados como catalisadores.

Sistema	Método	Aplicação	Autor/ano
TiO_2 suportado em cloisita comercial	-Intercalação de íons alquilamônio - Hidrólise de alcóxido de Ti (Sol-gel) com posterior calcinação 550 °C durante 4h.	Degradação de Fenol e Rodamina B	(BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015)
TiO_2 suportado em Caulinita	- Hidrólise de alcóxido de Ti com posterior calcinação em 400, 700 e 1000 °C.	Degradação de corantes: Azul de Metileno e Metil Orange II.	(BARBOSA *et al.*, 2015)
Híbridos TiO_2/silicatos naturais	- Reação mecanoquímica do TiO_2 e silicatos.	Oxidação de formaldeído em fase gasosa	(PORTELA *et al.*, 2017)
Sistema TiO_2/haloysita	-Tratamento ácido da haloysita - Adição lenta do alcóxido de Ti em isopropanol com posterior acidificação. - Mistura da haloysita com o sol obtido em meio reacional hidrotérmico.	Degradação de cloroanilinas	(SZCZEPANIK, 2017)
TiO_2 intercalado em montmorillonita	- Gotejamento do precursor de Ti (H_2TiO_3) na suspensão do argilomineral - Seguido de processo hidrotermal (180 °C por 6h)	Fotodegradação do corante Metil Orange	(HUO *et al.*, 2018)
Nanocompósito TiO_2/sepiolita	- Sol obtido através da hidrólise controlada do alcóxido de Ti. - Seguido de processo hidr ,otermal por micro-ondas 150 °C por 40 min	Degradação do corante Organe G	(ZHOU *et al.*, 2017)

Um dos estudo sobre heteroestruturas de argilominerais com pilares de titânio identificou que a presença da fase anatase se apresentou como típicas de materiais pilarizados (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015).

Os catalisadores propostos apresentaram atividade catalítica, promovendo uma melhor degradação da Rodamina B sob luz solar do que no teste de fotólise. Uma atividade de cerca de 80% foi observada para o caso de degradação do fenol (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015).

Outro estudo apontou que TiO_2 suportado pelo método hidrotermal em sílica derivadas da ativação ácida de vermiculitas resultou em uma catalisador eficiente para a degradação do corante azul de metileno, fato atribuído a elevada área superficial. Além disso, o material suportado se apresentou facilitador para separação e recuperação do sólido após o processo reacional (WANG, LAN *et al.*, 2013)

É possível perceber que os argilominerais como suportes para o TiO_2 favorecem uma melhor distribuição das partículas e, consequentemente, melhora suas propriedades catalíticas (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015), para degradação de poluentes como corantes (DJELLABI *et al.*, 2015), herbicidas (BELVER *et al.*, 2017), fármacos (BELVER; BEDIA;

RODRIGUEZ, 2017), entre outros contaminantes. Os sólidos híbridos se mostram catalisadores mais eficientes que o P25[2], por exemplo, na maioria desses estudos.

Rotas como a pilarização (BAHRANOWSKI *et al.*, 2015) ou a impregnação/imobilização de nanopartículas de TiO_2 puro (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015) ou dopado (TAHIR, 2017) em argilominerais, se apresentam como alternativas viáveis para delegar as argilas uma aplicação mais nobre, tendo em vista o apelo ambiental da maioria das propostas elucidadas, que apresentam processos de descontaminação por degradação de espécies poluentes.

Além da impregnação de TiO_2 em argilominerais para atividades fotocatalíticas, nos últimos anos, alguns estudos propõem a impregnação de sistemas mistos com a presença de outros metais afim de melhorar ainda mais suas propriedades catalíticas (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017) (BELVER *et al.*, 2017)(MULEWA; TAHIR; AMIN, 2017)(TAHIR, 2017). O uso de sistema mistos envolvem dopagem (BELVER *et al.*, 2017), revestimento (LI, YAMEI *et al.*, 2013) ou impregnação de nanopartículas (MISHRA; MEHTA; BASU, 2018). Esses materiais mistos com a presença de titânio se mostram eficientes para degradação fotocatalítica de contaminantes, tais como herbicidas (BELVER *et al.*, 2017), corantes (FATIMAH *et al.*, 2010), entre outros.

Em relação a sistemas mistos de titânio e vanádio, são observados alguns estudos recentes. Estruturas do tipo core-shell utilizando sistemas mistos de titânio e vanádio são reportados na literatura para a utilização na degradação de corantes. Por exemplo, uma melhor estabilidade química, bem como boa atividade das espécies de vanádio, foram obtidas quando combinadas com o TiO_2 (LI, YAMEI *et al.*, 2013). Na presença de argilominerais, o uso dessa combinação ainda é discreta, sendo estudada principalmente com argilas pilarizadas (SORIANO *et al.*, 2015). Uma recente investigação avaliou o uso de vanádio em argilas pilarizadas com titânio e molibdênio para a conversão de NO. Para esse estudo, foi observada uma maior conversão com o uso das PILCs combinadas com espécies de vanádio, especialmente em baixas temperaturas, com boa seletividade para N_2 (ARFAOUI, JIHENE *et al.*, 2017).

[2] A Evonik Aeroxide P25 é uma nanopartícula de TiO_2 multifásica contendo anatase e rutilo, bem como uma pequena quantidade de TiO_2 amorfo, utilizada como fotocatalisador padrão (JIANG, XIONGZHEN *et al.*, 2018).

2.5 FOTODEGRADAÇÃO E/OU FOTOESTABILIDADE DE FÁRMACOS EM ARGILOMINERAIS

Estudos sobre a degradação de fármacos sob luz UV ou luz visível são de interesse, tendo em vista que os produtos da fotodegradação podem apresentar toxicidade como resultado da exposição inadequada na produção ou do produto final. Tais fotoprodutos também podem ser formados pela ação da luz solar nas camadas epidérmicas dos pacientes que receberam o medicamento causando reações adversas por sua fotossensibilidade, sendo os efeitos desagradáveis da luz são geralmente devidas às faixas UVB (290-310 nm) e UVA (310-400 nm) (MOORE, 2006).

Além disso, através de novas técnicas analíticas de análises, percebeu-se um número crescente de contaminantes, como fármacos, em solos, em águas e até mesmo em organismos aquáticos que causou uma preocupação ambiental entre os cientistas nas últimas décadas. Infelizmente as estações de tratamento de esgoto existentes não estão bem equipadas para lidar com esses compostos (LIU; ZHANG; WU, 2010), levando em consideração que tais compostos são resistentes a tratamentos convencionais (GÓMEZ-PACHECO *et al.*, 2012).

Métodos de fotooxidação vem sendo empregados, visto que tal processo fornece energia ao sistema para a produção de moléculas eletronicamente excitadas em diferentes estados podendo, estas espécies, sofrer homólise, heterólise ou fotoionização. A absorção de luz visível ou UV também podem modificar a energia interna das moléculas, produzindo transições eletrônicas entre níveis de energia. Contudo, somente a radiação UV (fotólise) não é por si só um POA e demonstra, em geral, baixa eficácia para degradar compostos orgânicos dissolvidos em água em comparação aos processos que geram radicais hidroxila (GÓMEZ-PACHECO *et al.*, 2012) desse modo, a combinação de radiação com agentes oxidantes ou catalisadores são alternativas para uma maior eficiência nos processos de degradação (CHENG *et al.*, 2016).

Estudos recentes investigam a fotoestabilidade ou fotodegradação de fármacos adsorvidos em argilominerais (VULAVA *et al.*, 2016) (PERIOLI *et al.*, 2006) e promovem a reflexão principalmente na condição da fotoestabilidade alcançada por esses medicamentos adsorvidos nos argilominerais presentes no solo. Alguns desses estudos apontam que argilominerais, sob irradiação, podem produzir espécies ativas de oxigênio, o que consideram ser responsável pela degradação de contaminantes orgânicos (WU, FENG *et al.*, 2008).

A irradiação da montmorillonita e caulinita na presença de oxigênio produziu radicais superóxido e hidroxila, resultando na fotólise indireta de pesticidas (MINERALS; KATAGI, 1990) A redução de moléculas de oxigênio na superfície das argilas resulta na formação de $O_2^{\bullet-}$ (superóxido), que, por sua vez, reage com a água e leva à formação de outras espécies reativas

de oxigênio $HO_2^{\bullet}$ (hidroperóxido) e $^{\bullet}OH$ (hidroxila), conforme apresentado na Figura 2.4 (WU, QINGFENG *et al.*, 2018).

Figura 2.4: Formação de radicais em processos de fotoexposição de superfícies inorgânicas na presença de oxigênio.

$$O_2 \xrightarrow{hv} O_2^{\bullet -}$$

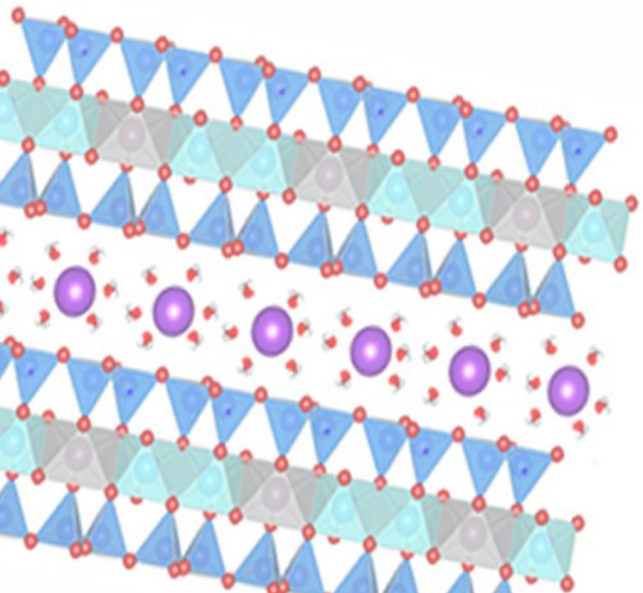
$$O_2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet} + OH^-$$

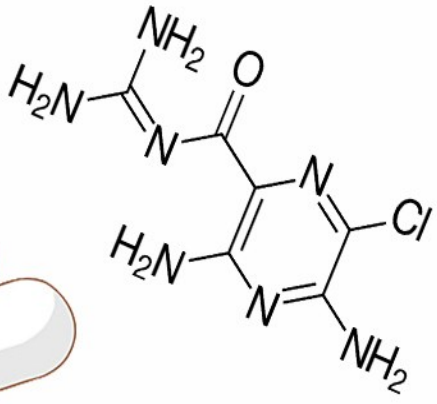
$$HO_2^{\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + {}^{\bullet}OH$$

Outra vertente, ainda incipiente na literatura, começou a ser considerada para a degradação de fármacos, como é o caso dos argilominerais pilarizados com espécies de metais como titânio, alumínio e ferro, além da possibilidade de inserção de outros cátions metálicos como dopantes ou impregnação de seus óxidos sob os pilares (GONZÁLEZ *et al.*, 2019) (HURTADO *et al.*, 2019). Os resultados para estes ensaios apontam resultados interessantes inclusive, no que se refere a eficiência de reutilização dos catalisadores. Por exemplo, as bentonitas pilarizadas com espécies de ferro e cobre apresentaram um desempenho apenas 3% menor quando reutilizadas na mineralização do paracetamol (HURTADO *et al.*, 2019).

CAPÍTULO 3

ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AMILORIDA EM BENTONITAS TROCADAS COM ÍONS VANADILA





CAPÍTULO 3: ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AMILORIDA EM BENTONITAS TROCADAS COM ÍONS VANADILA

3.1 INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias para remoção de contaminantes frequentemente detectados em ecossistemas aquáticos, como os fármacos (ARSAND *et al.*, 2020; AUS DER BEEK *et al.*, 2016; CHAVES *et al.*, 2020; PIVETTA *et al.*, 2020; VERAS *et al.*, 2019), desperta grande preocupação também quanto as consequências a longo prazo advindas dessas espécies, mesmo em baixas concentrações (CHAVES *et al.*, 2020; KLAUDIA *et al.*, 2019; LONAPPAN *et al.*, 2016; QUADRA *et al.*, 2017; RIZZI *et al.*, 2020). Muito embora alguns fármacos apareçam em meio ambiente em concentrações traço (ng L^{-1} ou µg L^{-1}), esses contaminantes possuem potencial de causar significativos efeitos devido a sua pequena a moderada biodegradabilidade no meio ambiente (LIMA, DIEGO ROBERTO SOUSA LIMA *et al.*, 2017) (DE ANDRADE *et al.*, 2018). Entre as tecnologias propostas para remediação ambiental nesse sentido, a adsorção se apresenta como uma alternativa promissora por possuir operacionalidade relativamente simples. Diante disso, materiais adsorventes eficientes como os argilomineriais têm crescido nos últimos anos (SOPHIA A; LIMA, 2018). Os argilominerais são constituídos por filossilicatos, os quais apresentam capacidade de troca catiônica (DOHRMANN, 2006), capacidade de intumescimento/expansão e elevada área superficial (BERGAYA, F.; LAGALY, 2013b), apresentam comportamento físico-químico especial que determina as propriedades de suas superfícies e, consequentemente, suas interações com substâncias orgânicas como é o caso de alguns fármacos (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). Entre os argilominerais, as bentonitas (Bent) se destacam nesses estudos.

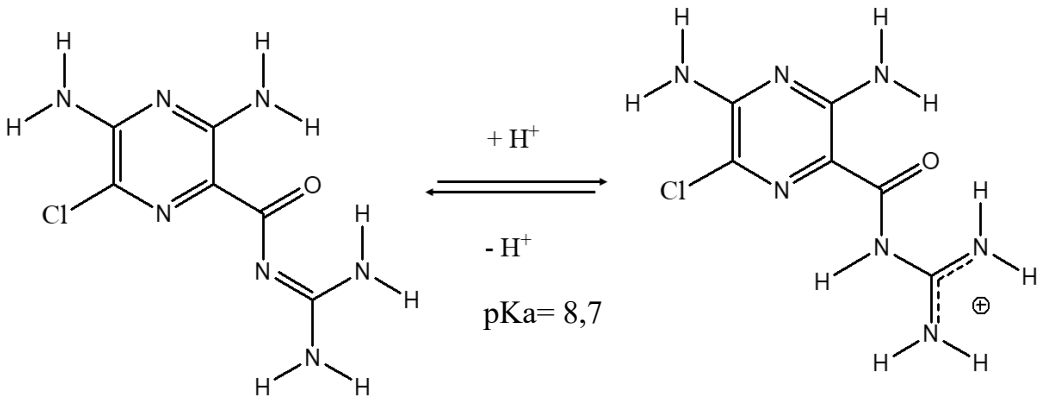
As propriedades dos filossilicatos podem ainda ser alteradas via processos de modificação química (PAROLO, M. EUGENIA *et al.*, 2012), como a troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos (WU, LIMEI; LIAO; LV, 2015). A troca catiônica seja com cátions inorgânicos (RAKIĆ *et al.*, 2013) ou orgânicos (NOURMORADI *et al.*, 2019) tem sido um caminho bastante explorado para adsorção de fármacos nesses materiais, tendo em vista que um aspecto que pode modificar as formas interação entre os fármacos e a Mt, é a natureza do cátion interlamelar (BIZI; EL BACHRA, 2020; CAVALCANTI *et al.*, 2019; PAROLO, M. EUGENIA *et al.*, 2013; RIVAGLI *et al.*, 2014). Muito embora seja relativamente comum o uso da forma sódica (Na-Mt) nos estudos de adsorção dessas espécies orgânicas (BIZI; EL BACHRA, 2020; DEL MAR ORTA *et al.*, 2019; OKAIKUE-WOODI *et al.*, 2018; SADRI *et al.*, 2018; THIEBAULT, THOMAS; BOUSSAFIR, 2019; THIEBAULT, THOMAS;

GUÉGAN; BOUSSAFIR, 2015), a baixa sedimentação e alta capacidade de intumescimento das bentonitas sódicas podem limitar sua aplicação em operações de tratamento de águas residuais, em especial nos processos de adsorção em coluna, o que justifica processos prévios de trocas do íon interlamelar (THIEBAULT, T. *et al.*, 2016; TIWARI, 2015).

Dessa forma fica claro a importância da consideração da natureza do cátion interlamelar, da estrutura do fármaco e da condição de pH nos mecanismos envolvidos na adsorção e desempenho do argilomineral, sendo o pH responsável pela natureza eletrostática das estruturas orgânicas dos fármacos e, consequente, a afinidade desses poluentes pela Mt (BIZI; EL BACHRA, 2020; CHANG, PO-HSIANG *et al.*, 2014; DEL MAR ORTA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019)

A amilorida (hidrocloreto de N-Amidino-3,5-diamino-6-cloropirazinacarboxamida dihidratado, cuja estrutura é apresentada na Figura 3.1) é um diurético que atua como anti-hipertensivo e interfere na reabsorção no túbulo contornado distal. Esse fármaco possui ação direta na inibição da entrada de sódio nas células, promovendo a excreção de sódio e água e a consequente retenção de potássio (THOMSEN *et al.*, 2002).

Figura 3.1: Estrutura molecular planar da amilorida



Estudos mostraram que a amilorida não sofre transformação metabólica e aproximadamente metade da dose oral pode ser excretada pela urina, e o restante da droga não metabolizada pode ser recuperada nas fezes (SUN, QIANHUI; SEVER, 2020) (VIDT, 1981). Isso pode causar um grande problema ambiental, tendo em vista que os efluentes das estações de tratamento de esgoto são a fonte mais comum desses contaminantes, que são lançados pela população por meio de excretas ou disposição final, e coletados em redes de esgoto que não possuem estações de tratamento projetadas para removê-los (BRACK *et al.*, 2015)

(WILKINSON *et al.*, 2017). Um estudo envolvendo um filossilicato de magnésio modificado com quitosana foi utilizado para remoção de amilorida em pH 5,8, resultando em uma capacidade máxima de adsorção de 55,74 mg g-1 a 1500 mg L^{-1} após 24 h (LIMA, LUCIANO C. B. *et al.*, 2019). Apesar de raros, estudos envolvendo a remoção desse fármaco por argilominerais se mostram de grande importância tendo em vista a possibilidade de fotodegradação dessa espécie, cujo interesse para este fim tem sido reportado com frequência na literatura (CALZA *et al.*, 2008)(MARTINS, NAILMA DE JESUS *et al.*, 2020)(LUCA *et al.*, 2015).

Diante do exposto, o presente estudo avaliou o comportamento de bentonitas *in natura* trocadas com íons vanadila (VO^{2+}) nas proporções de 100, 300 e 500% da CTC para adsorção de cloridrato de amilorida em pH 5,8 (pH natural da espécie em solução aquosa) à 30°C. Propostas de mecanismo de interação são também apresentadas tomando por base a caracterização estrutural dos produtos formados após adsorção do fármaco nos argilominerais.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais e Reagentes

- A amostra de bentonita (Bent- Na^{+}) foi cedida pela Bentonisa do Nordeste S/A. A composição da bentonita após reação com uma mistura de HF/HNO_3 foi obtido por espectroscopia de absorção atômica. A bentonita utilizada foi previamente caracterizada sendo que a composição possui os seguintes constituintes SiO_2 (52,98%), Al_2O_3 (18,35%), Fe_2O_3 (3,96%), Na_2O (2,56%), MgO (2,47%), TiO_2 (0,18%), K_2O (0,22%) e CaO (0,01%) (BRITO *et al.*, 2018). A CTC foi determinada através do método de troca com íons de amônio (BRITO *et al.*, 2018) , cujo resultado foi de 88 cmol(+) Kg^{-1}.
- Sulfato de Vanadila [$VOSO_4$ MM= 490,07 g mol^{-1}] - (Alfa Aesar, 99,9% P.A.)
- Cloridrato de amilorida [$\underline{C_{22}}\underline{H_{24}}\underline{N_2}\underline{O_8}$. HCl; M = 480,9 g mol^{-1}] - (Sigma-Aldrich). Nas diversas preparações, água destilada foi utilizada como solvente.

3.2.2 Remoção de quartzo

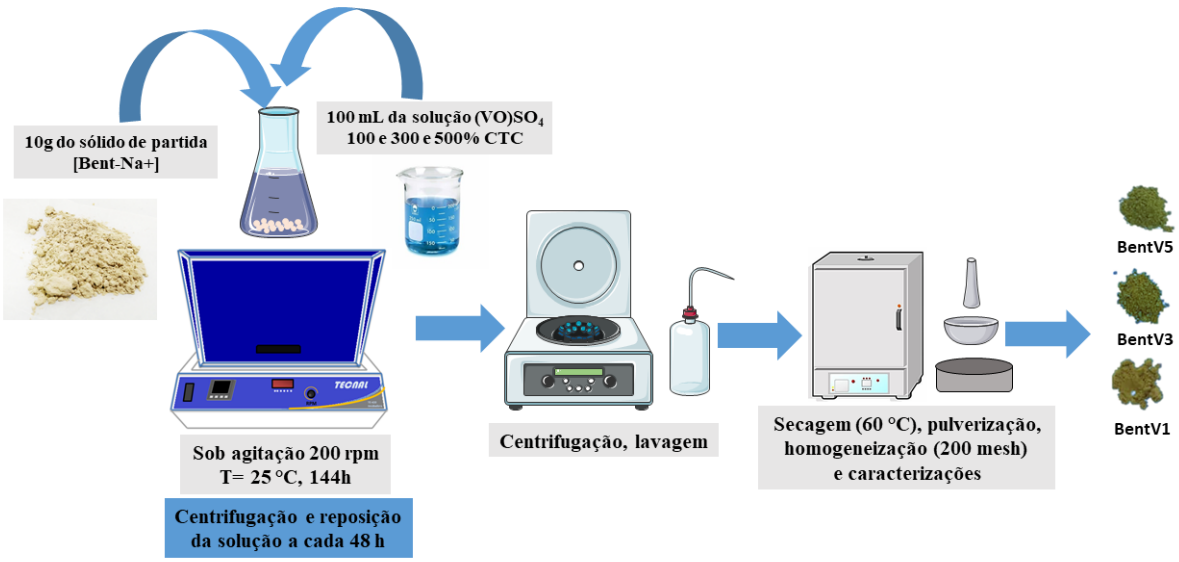
Inicialmente, a remoção do quartzo da bentonita bruta foi realizada pelo método de centrifugação/decantação (BRITO *et al.*, 2018). Uma amostra de aproximadamente 100 g foi lavada com 500 mL de água destilada, centrifugada, seca a 50°C por 24 h e peneirada em malha

200. Portanto, a bentonita sódica foi utilizada na preparação do adsorvente e nos testes de adsorção.

3.2.3 Obtenção dos sólidos trocados com vanadila (VO^{2+})

Amostras contendo 10,0 g de Bent- Na^{+} foram postas em contato com 100 mL de uma solução de sulfato de vanadila preparadas com concentrações proporcionais a 100, 300 e 500% da CTC sob agitação à 200 rpm, temperatura ambiente por 144 h com reposição da solução à cada 48 h. Por fim, os sólidos foram separados por centrifugação 7500 rpm por 5 min, lavados exaustivamente, secos e submetidos as caracterizações. Todas as etapas do ensaio de troca estão sumarizadas na Figura 3.2. As amostras foram denominadas de BentV1, BentV3 e BentV5 para os sólidos trocados obtidos com 100, 300 e 500% da CTC da Bent- Na^{+}, respectivamente.

Figura 3.2: Esquema de preparação das bentonitas trocadas com íons vanadila.



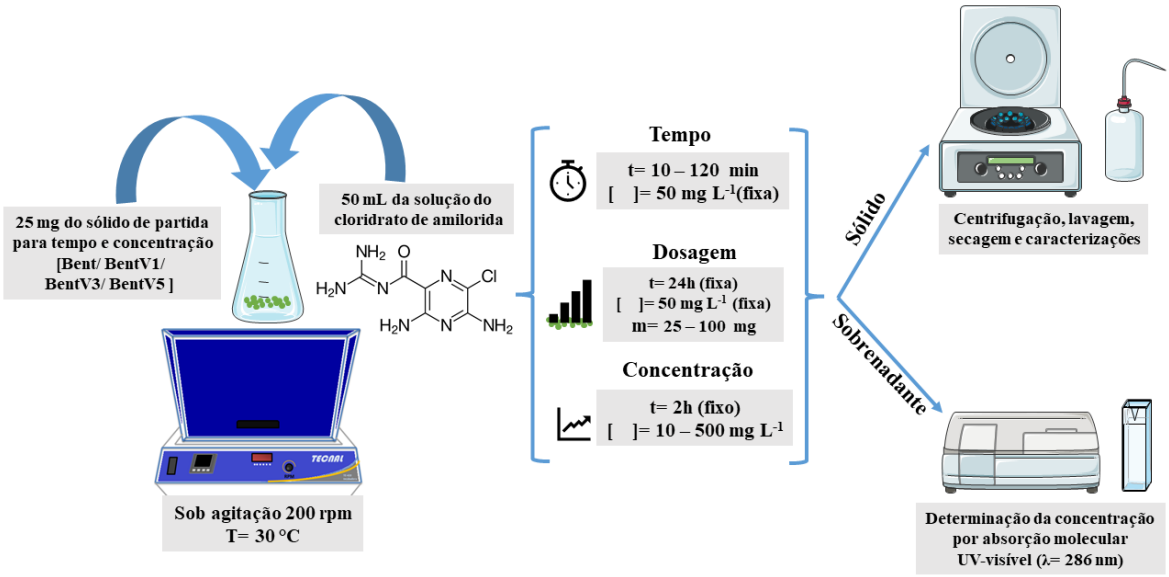
3.2.4 Adsorção da amilorida

As amostras *in natura* e modificadas da Bent- Na^{+} foram submetidas a ensaios de adsorção. Foram feitos testes de dosagem com 25, 50, 75, 100 mg do adsorvente para um volume fixo de 50 mL da solução do fármaco a 50 mg L^{-1} em pH 5.8. O pH natural da solução do fármaco foi o escolhido para o estudo tendo em vista que a forma protonada (carregada positivamente) é a forma biologicamente ativa da amilorida (AMILWIDE, 2021). As dispersões foram mantidas em frascos erlenmeyer e transferidas para uma incubadora TECNAL TE-420, mantidas sob agitação à 30 °C durante 24 h.

As concentrações de fármaco em solução antes e após os ensaios foram obtidas por espectrometria UV-VIS, modelo UV-2550, da SHIMADZU em 286 nm.

O estudo da influência do tempo na adsorção foi realizado no intervalo de 10 à 120 min e os ensaios com a variação da concentração inicial do fármaco de 10 a 500 mg L^{-1} e seguiram o mesmo protocolo descrito acima. Ao final os sólidos foram separados por centrifugação, as soluções sobrenadantes e as soluções de partida recolhidas para análise de concentração no comprimento de onda de 286 nm. Um resumo do método é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3: Esquema para ensaios de adsorção da amilorida com variação de massa, tempo e concentração.



A quantidade de amilorida que interagiu foi calculada pela equação 3.1:

$$q = \frac{(C_i - C_e).V_c}{m} \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

Em que C_i é a concentração da solução inicial, C_e é concentração após a interação, calculada pelo fator de diluição, quando foi o caso, e concentração de leitura. V_c é o volume da solução do cloridrato de amilorida para os ensaios de interação em a massa m do adsorvente em questão.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi realizada para quantificar sódio em solução usando um espectrômetro da marca Arcos, modelo Spectro.

3.2.5 Caracterizações dos sólidos

(i) Difratometria de Raios - X (DRX)

Os padrões de DRX foram obtidos à temperatura ambiente em um equipamento modelo Shimadzu XD3A, operando em velocidade de varredura de 0,03° s^{-1}, utilizando como fonte de radiação CuKα (λ = 0,15406 nm) e 2θ de 1,5 a 80° e uma fonte de alimentação fixa (30 kV e 30 mA).

O tamanho médio do cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 1967) definida pela Equação 3.2:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

Em que D é o tamanho do cristalito, K é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,89 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ_{Cu} = 1,5406 Å), θ é metade do ângulo de difração, e β é a largura total na metade do máximo (FWHM) do tamanho do cristalito de pico no plano 002, cujas contribuições devido ao alargamento instrumental e deformação foram descontadas.

(ii) Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

(iii) Fluorescência de raios – X (FRX)

A fluorescência de raios-X foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo EDX-7000 sob vácuo, com um colimador de 10 mm, varrendo do sódio ao urânio.

(iv) Potencial de carga zero

O potencial zeta foi monitorado usando um Zetasizer Nano Zs (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido) para titulação isoelétrica através de titulação de pH. Soluções de 0,100 mol L^{-1} de NaOH ou 0,500 mol L^{-1} de HNO_3 foram usados para ajustar o pH.

(v) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de MEV foram obtidas usando um equipamento TESCAN VEGA3 SEM (TESCAN, Brno, República Tcheca), correspondente a uma emissão termiônica de tungstênio, adequado para operações de alto e baixo vácuo e equipado com um dispersor de energia Espectrômetro de raios – X (EDS), fabricado pela Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido).

3.2.6 Estudo cinético

O estudo cinético dos processos de adsorção fornece dados quanto a eficiência de adsorção (ERRAIS et al, 2011). Para investigar o mecanismo de adsorção e o melhor modelo ajustado aos dados experimentais foram utilizados dois modelos cinéticos descritos a seguir.

(i) Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo primeira ordem é expresso na Equação 3.3: (LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(Equação 3.3)}$$

Em que q_e e q_t representam a quantidade do fármaco adsorvido em adsorvente no equilíbrio e em um tempo t, respectivamente e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade. Os valores de q_e e k_1 podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação do gráfico linear de log (q_e - q_t) versus t.

(ii) Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem, é definido na Equação 3.4 (HO, 1995, HO & MCKAY, 1998).

$$q_t = \frac{{q_e}^2 k_2 t}{1 + k_2 t} \qquad \text{(Equação 3.4)}$$

Em que q_e e q_t representam a quantidade do fármaco adsorvido em adsorvente no equilíbrio e em um tempo t, respectivamente e k_2 (g/mg min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. Os valores de q_e e k_2 podem ser calculados a partir da inclinação e do intercepto do gráfico linear de t/q_t versus t.

(iii) Elovich

O modelo cinético de Elovich, é definido pela equação 3.5 (CARDOSO, NATALI F. *et al.*, 2011)

$$q_t = \frac{1}{\beta} Ln(\alpha.\beta.t) \qquad \text{(Equação 3.5)}$$

Em que q_t representam a quantidade do fármaco adsorvido em adsorvente no equilíbrio e em um tempo t. α é a taxa de sorção inicial; β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção.

3.2.7 Modelos de equilíbrio

(i) Modelo de Langmuir

A forma linearizada da isoterma de Langmuir é mostrada na Equação 3.6:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \text{(Equação 3.6)}$$

Onde C_e é a concentração de adsorbato remanescente em solução no equilíbrio, q_e é a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio, q_{max} é a quantidade máxima por grama do adsorvente, e b é a constante de adsorção de Langmuir (KIM et al 2012; SILVA et al, 2012).

(ii) Modelo de Freündlich

No modelo teórico de Freündlich, o sólido é considerado como heterogêneo, ou seja, com uma superfície constituída de dois ou mais tipos de sítios ativos, com energias diferentes (KIM et al 2012). As formas não linear e linear do modelo de Freundlich estão apresentadas nas Equação 3.7 e 3.8:

$$q_e = k_f {C_e}^{1/n} \qquad \text{(Equação 3.7)}$$

$$log\, q_e = \frac{1}{n} log\, C_e + log\, k_f \qquad \text{(Equação 3.8)}$$

Em que k_f é uma constante associada a adsorção dos sítios e n indica o grau de heterogeneidade dos sítios energéticos, C_e corresponde à concentração de equilíbrio do adsorbato; q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama do adsorvente. Os valores do parâmetro n, sendo este maior que 1, indica uma elevada heterogeneidade em relação aos sítios (AHMED & THEYDAN, 2012).

(iii) Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem as interações entre o adsorbato e o adsorvente. Ela assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorbato-adsorbato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. A isoterma de Temkin é representada pela Equação 3.9.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \qquad \text{(Equação 3.9)}$$

Onde, A_t é a constante de equilíbrio de ligação (L mg^{-1}), b é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases (8,314 J K^{-1} mol^{-1}) e T é a temperatura (K) (DOTTO *et al.*, 2011)

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Bentonitas *in natura*, trocada com vanadila e com o fármaco adsorvido

3.3.1.1 Fluorescência de Raios – X (FRX)

A presença de vanadila após o processo de troca foi monitorada por fluorescência de raios-X, cujos resultados estão na Tabela 3.1. A análise revelou que parte do vanadila foi incorporado às amostras de Bent-Na^+ com concentrações de 75,6, 153,8 e 175,6 cmol (+) kg^{-1}, correspondendo a 86%, 175% e 199% da CTC para BentV1, BentV3, e BentV5, respectivamente. O uso de vanadila em altas proporções também resultou em melhor incorporação dos íons na amostra do filossilicato. No entanto, uma quantidade significativa permaneceu em solução para as três condições, conforme indicado pela análise de fluorescência de raios-X.

Após interação com amilorida, as quantidades de vanadila nos sólidos com quantidades máximas de fármaco adsorvido foram 64,0, 134,2 e 145,0 cmol (+) kg^{-1}, sugerindo que os cátions vanadila podem ser trocados com o fármaco catiônico durante o processo de adsorção.

Tabela 3.1: Composição química por FRX para amostras de Bent trocadas com vanadila antes e depois da interação com amilorida.

	BentV1		**BentV3**		**BentV5**	
% oxido	antes	depois	antes	depois	antes	depois
SiO_2	54,07	57,90	52,64	53,69	51,26	51,26
Al_2O_3	16,57	17,70	16,20	16,58	15,91	15,90
Fe_2O_3	15,25	11,83	14,22	13,23	14,38	14,38
V_2O_5	5,13	4,35	10,44	9,11	11,92	11,92
SO_3	2,81	2,84	1,64	2,24	2,47	2,47
CaO	2,27	1,67	1,58	1,58	0,76	0,76
TiO_2	-	-	-	-	-	-
K_2O	0,82	0,79	0,77	0,71	0,73	0,73
MgO	0,79	0,65	0,61	0,61	0,46	0,46
BaO	-	-	1,82	2,13	1,93	1,93
MnO	-	-	-	-	0,06	0,46
Na* (mg L^{-1})	351,4	-	324,1	-	334,4	-

*Valores quantificados por ICP OES para sódio residual em solução.

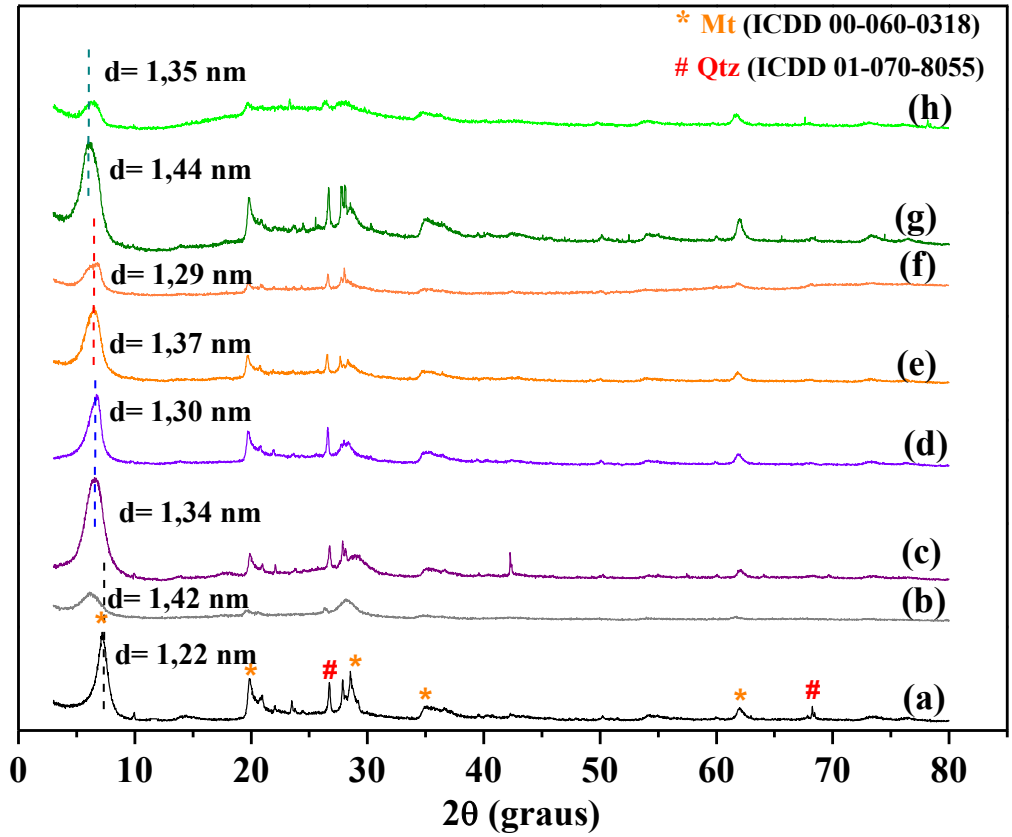
A análise do sobrenadante da solução após a interação mostrou a presença de sódio conforme os resultados de ICP-OES apresentados na Tabela 3.1. As quantidades de sódio foram de 76,7; 70,7 e 70,8 cmol (+) kg^{-1}, correspondendo a 87% de CEC para BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente.

Os resultados mostraram que a troca iônica entre os íons vanadila e o sódio foi a interação predominante, considerando que a quantidade de Na^+ em todos os casos está próxima da CTC da amostra da Bent-Na^+ *in natura* (88 cmol (+) kg^{-1}). Isso sugere que o vanadila também pode ser incorporado em sítios externos da Bent-Na^+ ou intercalado por par iônico (vanadila/sulfato), conforme observado para a interação entre os sais de amônio e a bentonita em concentrações superiores a CTC da amostra do filossilicato (BRITO *et al.*, 2018).

3.3.1.2 Difratometria de raios - X (DRX)

A indexação das cartas cristalográficas ICDD e identificação das fases presentes nos difratogramas de raios – X, para as amostras dos silicatos antes das modificações sugeridas por este estudo, estão presentes na Figura 3.4.

Figura 3.4: Difratogramas de raios – X para (a)(b) Bent-Na^+, (c)(d) BentV1, (e)(f) BentV3, (g)(h) BentV5, antes e depois da interação com a amilorida à 30° C, pH 5.8 e identificação de fases para a amostra de bentonita *in natura*.



A amostra Bent-Na^+ apresentou o plano de reflexão característico para Mt em 2θ igual a 7,24°, equivalente a uma distância basal de 1,22 nm (d_{001}), que está de acordo com o previsto na literatura (BERGAYA, F.; LAGALY, 2013a). Os demais picos observados em cerca de 2θ igual a 19,8°; 28,5°; 34,9°; 61,8° também são característicos da Mt, conforme a ficha ICDD:00-060-0318. Os picos em 26,5° sugerem a presença de impurezas na amostra bruta sendo referente ao quartzo, conforme a ficha ICDD: 01-070-8055.

Após a troca com íons vanadila, observou-se deslocamento no pico principal, referente ao plano 001. Os valores do espaçamento basal aumentaram de 1,22 nm na amostra de partida, para 1,34, 1,37 e 1,44 nm para as amostras BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente.

Após os ensaios de adsorção, os sólidos incorporados foram submetidos a difratometria de raios – X para avaliação do comportamento do plano principal d_{001} diante da possibilidade de intercalação da amilorida. Foi observado que a Bent- Na^+ apresentou um deslocamento do plano 001 para valores menores de 2θ resultando num aumento de d_{001} que passou de 1,22 para 1,42 nm, tal alteração sugere uma intercalação do fármaco na região interlamelar da bentonita. Em relação aos sólidos trocados, é perceptível um deslocamento do plano 001 para valores maiores de 2θ diminuindo o espaçamento basal de 1,34 para 1,30 nm; 1,37 para 1,29 nm e 1,44

para 1,35 nm para BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente, após a interação com o fármaco. Entretanto o alargamento, bem como uma redução na intensidade dos picos que apontam para uma diminuição da cristalinidade, especialmente para Bent- Na^+, BentV3 e BentV5, denotam a interação do fármaco no interior da região interlamelar e na superfície de borda (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013b).

A estrutura da bentonita mudou após a modificação; as distâncias intercamadas (calculadas pela lei de Bragg) e a espessura da bentonita (calculada pela equação de Debye-Scherer) foram diferentes após a modificação. Os dados para as amostras são apresentados na Tabela 3.2.

Partindo da espessura da lamela de Mt que é de 0,96 nm e dos valores de d_{001}, os valores do espaçamento livre para acomodar as moléculas de amilorida foram 0,38, 0,41 e 0,04 nm para BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente. Portanto, os dados de DRX sugeriram que amostras com maiores quantidades de vanadila podem apresentar mais dificuldade em acomodar moléculas de amilorida. Os valores de D indicaram uma diminuição no tamanho do cristalito na direção 001 após a troca de vanadila e adsorção de amilorida sem uma relação regular entre a concentração de vanadila e amilorida, exceto para BentV1Amil, onde o valor de D foi maior que o de BentV1.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais calculados de acordo com os dados de difratometria de raios – X.

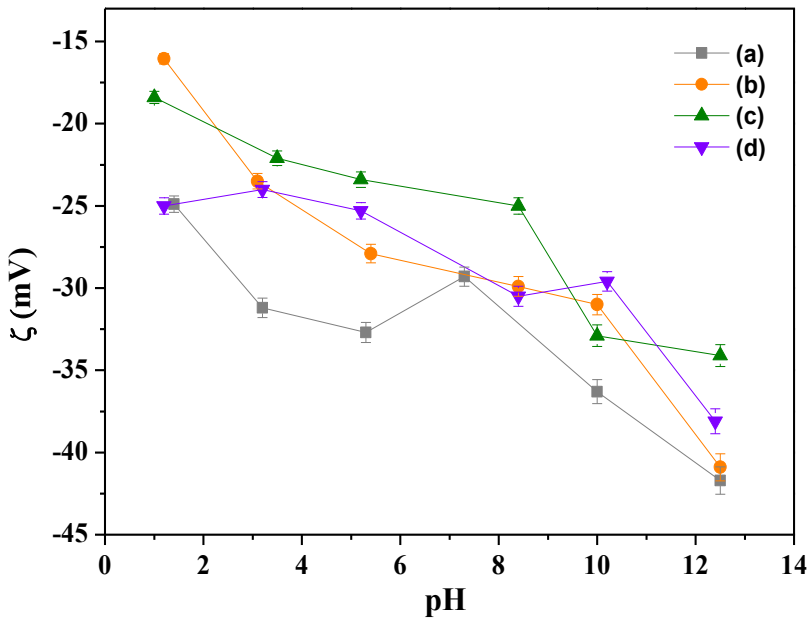
Amostra	2θ	d (nm)	Δd* (nm)	D (nm)
Na^+-Bent	7,21	1,22	0,26	8,86
BentAmil	6,20	1,42	0,46	5,10
BentV1	6,58	1,34	0,38	4,86
BentV1Amil	6,76	1,30	0,34	7,15
BentV3	6,43	1,37	0,41	5,86
BentV3Amil	6,83	1,29	0,33	5,62
BentV5	6,13	1,44	0,48	5,21
BentV5Amil	6,52	1,35	0,39	4,94

*Espessura da 0,96 nm (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Os valores de 2θ, d e D referem-se ao plano *001*.

3.3.1.3 Potencial Zeta

De acordo com as medidas do potencial zeta (ζ) dos sólidos antes e depois da troca catiônica conforme os resultados da Figura 3.5, a carga superficial foi sempre negativa em meio aquoso, como esperado para partículas com cargas estruturais negativas. A Bent-Na foi submetida a um processo envolvendo apenas uma troca catiônica, não comprometendo a estrutura da Mt, que, por sua vez, possui densidade de carga negativa em virtude da substituição do Al^{3+} na camada octaédrica por Mg^{2+} ou Fe^{2+} e Si^{4+} na camada tetraédrica por Fe^{3+} ou Al^{3+}.

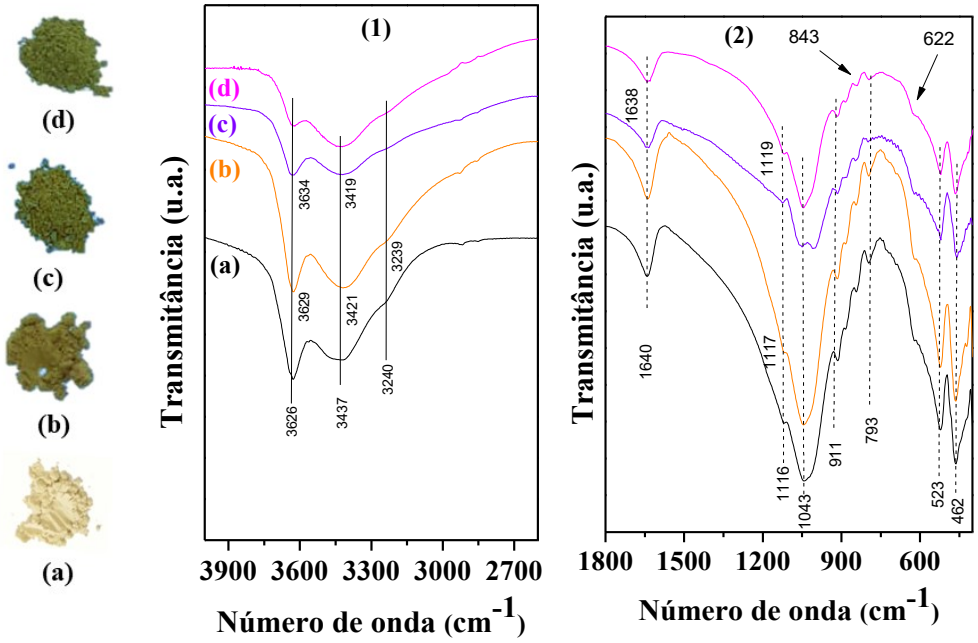
Figura 5.5: Resultados de medidas de potencial zeta (ξ) para os sólidos (a) Bent, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5.



3.3.1.4 Análises espectroscópicas

Para os espectros de infravermelho foram observadas sutis modificações com a troca das amostras da bentonita com espécies de vanádio, Figura 3.6.

Figura 3.6: Espectros de infravermelho (a) Bent, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5.



Os espectros para as amostras da Bent, BentV1, BentV3 e BentV5 apresentaram bandas características da matriz inorgânica. Observou-se vibrações referentes ao estiramento de OH estruturais (Al–OH e Mg–OH) sofreram deslocamento, passando de 3626 cm^{-1} para 3634 cm^{-1}, conforme se aumenta a proporção dos íons vanadila através do processo de troca, o que aponta o fortalecimento da ligação nesses grupos OH estruturais (GÜNISTER *et al.*, 2007). Em 3437 cm^{-1} relacionadas a estiramento de OH da água e Si-OH (GÜNISTER *et al.*, 2007), tendo a deformação angular da ligação OH ocorrido em 1635 cm^{-1} (JOSHI *et al.*, 2009).

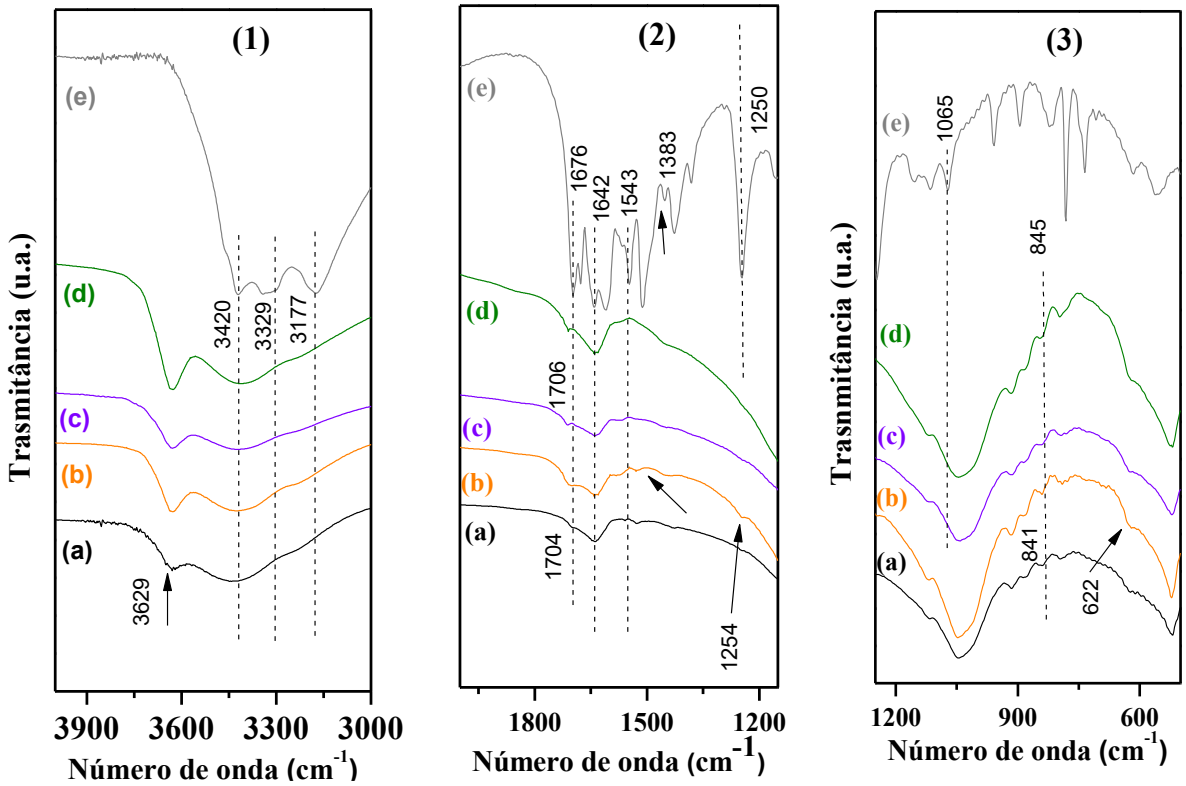
As bandas em 1117 e 1043 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramentos antissimétrico e simétrico de Si–O–Si e Si–O–Al, respectivamente. Essas bandas sofrem deslocamento para números de onda maiores quando se aumenta a proporção de íons vanadila e atingem 1126 e 1060 cm^{-1}. O deslocamento para números de onda maiores apontam um fortalecimento das ligações, que podem estar associado a formação de ligações coordenadas por parte da água interlamelar remanescente com os íons vanadilas, tendo em vista que essa espécie forma complexos estáveis com a coordenação de cinco moléculas de água (JIANG, ZHEN; KLYUKIN; ALEXANDROV, 2016). A formação dessas ligações coordenadas com o novo íon interlamelar pode resultar num enfraquecimento das interações dessa água interlamelar com a superfície do material.

As bandas em 911 cm^{-1} e 835/842 cm^{-1} referem-se ao estiramento de OH em Al_2OH e AlMgOH da camada octaédrica do argilomineral, refletindo assim a substituição parcial de Al^{3+} por Mg^{2+} (MADEJOVÁ *et al.*, 1998) confirmando a presença de Mt e em consonância com os

dados de DRX. Em 462 cm^{-1}, as bandas foram atribuídas à deformação de Si–O e Al–O–Si (MADEJOVÁ *et al.*, 1998). A indicação da presença de espécies de vanádio, sendo íon vanadila, são bandas entre 843 cm^{-1} e 622 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento simétrico e antissimétrico de ligações V-O-V (ZHEN *et al.*, 2015), estando a banda em 622 cm^{-1} provavelmente sobreposta as vibrações referentes a estrutura da bentonita.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais incorporados com o fármaco estão na Figura 3.7 e indicaram as bandas referentes ao fármaco no sólido intercalado. As absorções referentes ao esqueleto inorgânico do argilomineral foram mantidas.

Figura 3.7: Espectros na região do infravermelho para (a) Bent, (b) BentV1, (c) BentV3, (d) BentV5 após interação com amilorida à 30° C pH 5.8 e (e) da amilorida.



A banda larga e intensa em 3420 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico da amina primária substituída no anel pirazina (MAZZO, 1986). Outras duas bandas largas foram observadas em 3339 e 3177 cm^{-1}, e foram atribuídas aos estiramentos antissimétricos e simétricos da ligação N-H da guanidina, respectivamente (MAZZO, 1986) (LIN-VIEN, 1991). Outras absorções características foram observadas em 1676 cm^{-1}, referente ao estiramento C=O da amida dissubstituída; em 1642 cm^{-1}, atribuída à deformação NH_2 da amina da guanidina; em

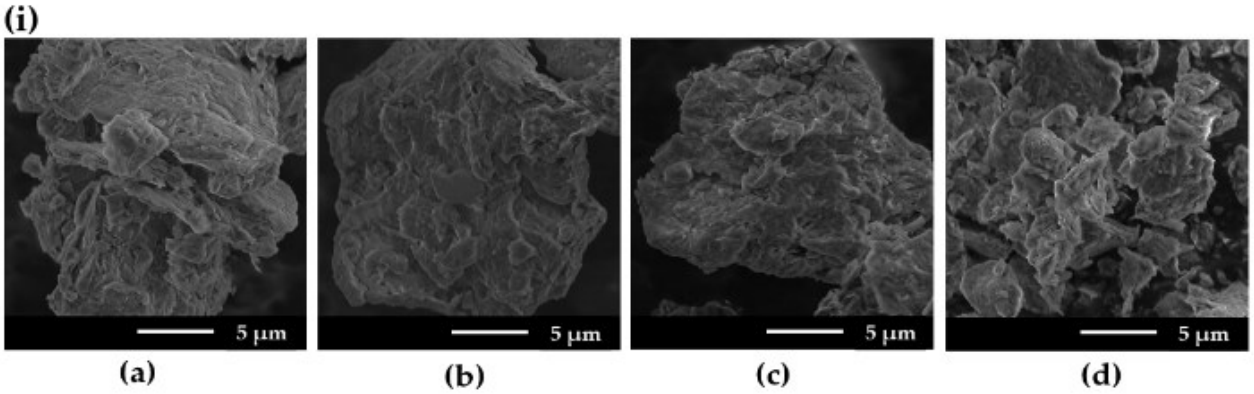
1543 cm^{-1}, associado a vibrações de estiramento do anel pirazina tetrasubstituído; em 1383 cm^{-1}, atribuída ao estiramento da ligação C-N da carboxamida; em 1065 e 1250 cm^{-1}, atribuídas ao cloro ortosubstituído e à ligação C-N do grupo amina substituído no anel pirazina, respectivamente (MAZZO, 1986) (LIN-VIEN, 1991). As bandas entre 841/845 cm^{-1} e 622 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento simétrico e antissimétrico de ligações V-O-V (ZHEN *et al.*, 2015), não sofreram deslocamento.

3.3.1.5 *Análises morfológicas de MEV e EDX*

As morfologias das amostras antes e após a adsorção de amilorida foram examinadas por análises de MEV, conforme mostrado nas Figuras 3.8(i) e 3.9 (i), respectivamente. A Bent-Na^+, *in natura* apresentou uma morfologia típica de flocos, que permaneceu inalterada após a troca com íons vanadila. Para as amostras carregadas com amilorida, a morfologia foi a mesma, indicando que os sólidos eram estáveis nas condições utilizadas (Figura 3.9(i)).

Os espectros EDX e o mapeamento elementar das amostras antes e depois da adsorção do fármaco são apresentados nas Figuras 3.8(ii) e 3.9(ii), respectivamente. Para amostras antes da adsorção, os espectros EDX mostraram a presença dos principais elementos na Bent-Na^+ *in natura* (Si, Al, Mg, O) e para as amostras trocadas com vanadila (Si, Al, Mg, O, V).

Figura 3.8: Imagens de MEV em (i) e espectro EDX em (ii) para (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5.



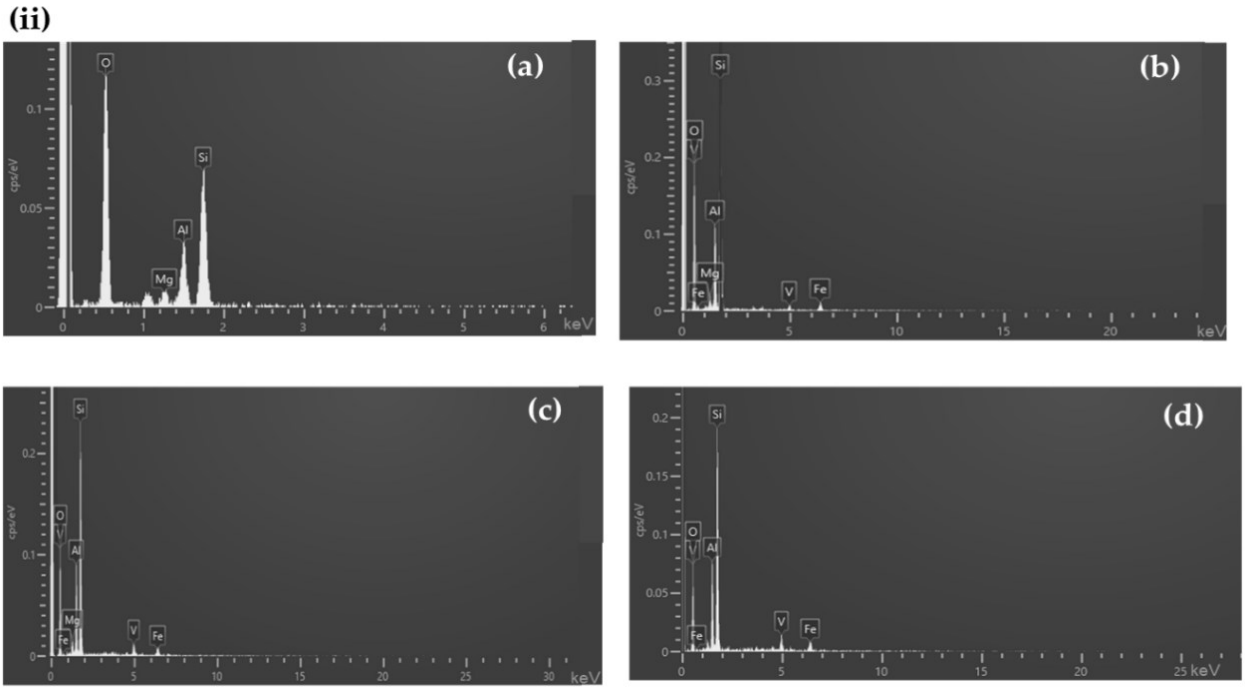
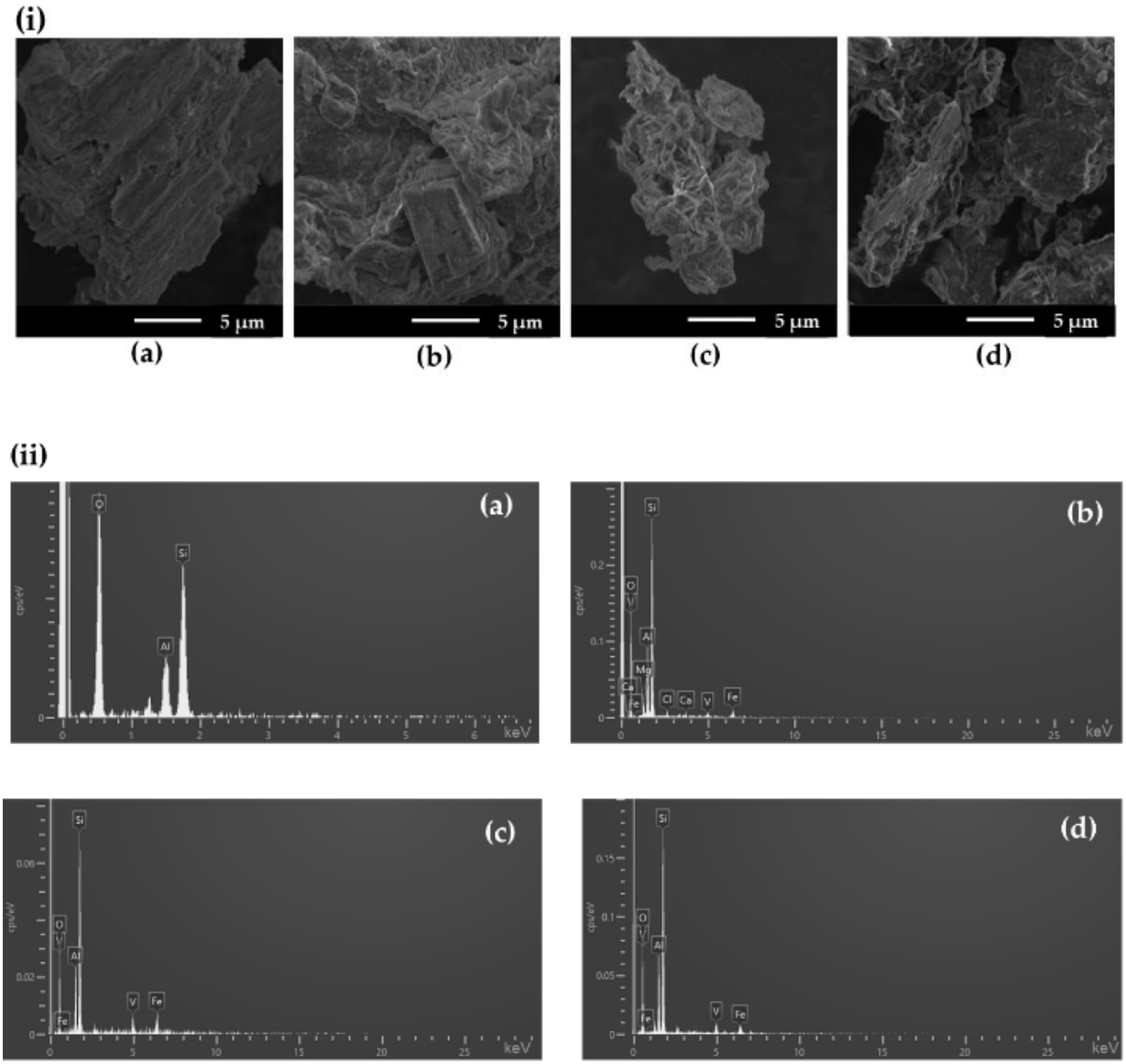
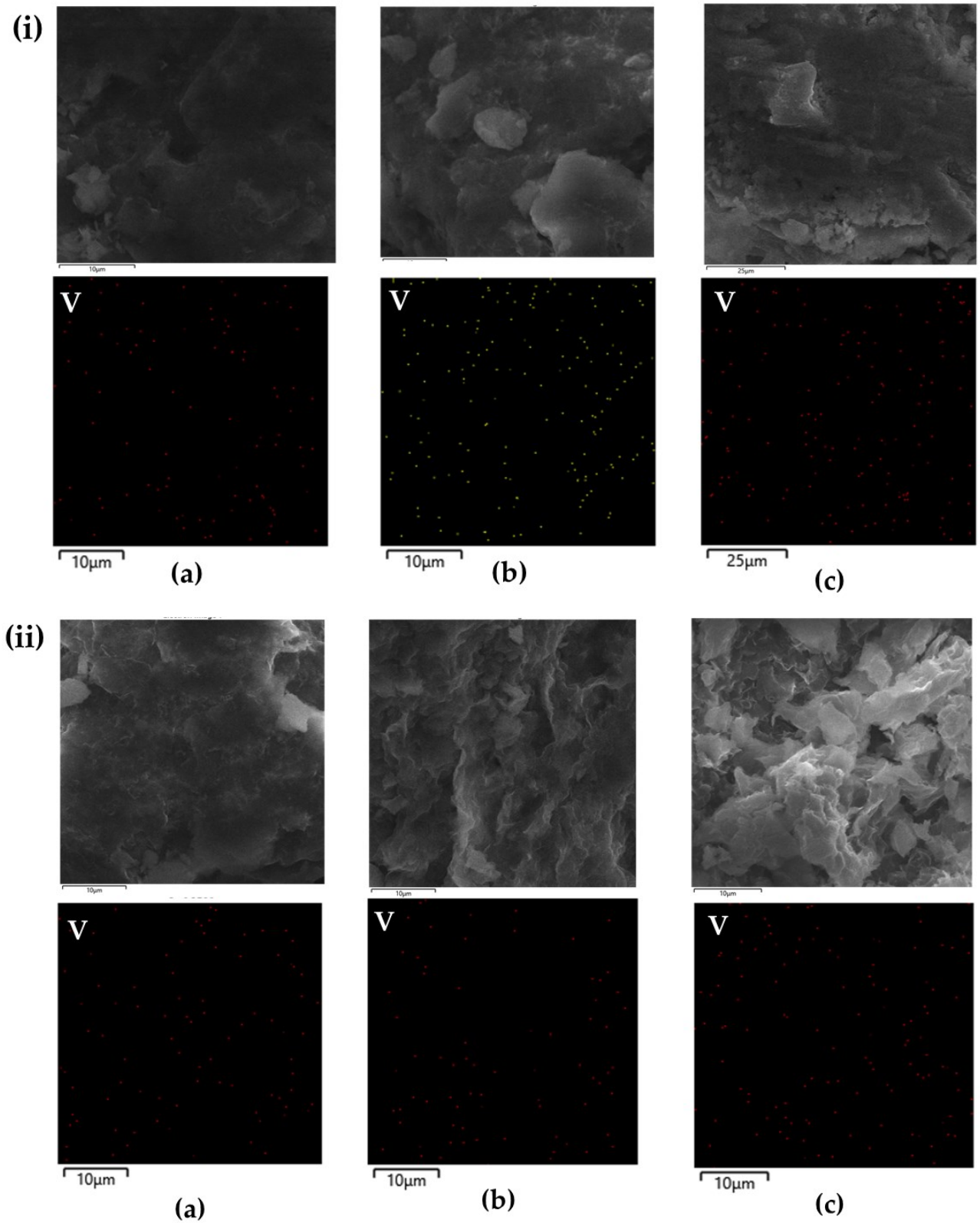


Figura 3.9: Imagens de MEV em (i) e espectro EDX em (ii) para for (a) Bent/Amil, (b) BentV1/Amil, (c) BentV3/Amil and (d) BentV5/Amil.



Além disso, o mapeamento de EDX para vanádio apresentado na Figura 3.10 indicou que o elemento ficou distribuído uniformemente nas amostras antes e depois da adsorção de amilorida.

Figura 3.10: Mapeamento de vanádio (i) antes e (ii) depois da interação com amilorida para (a) BentV1, (b) BentV3 e (c) BentV5.

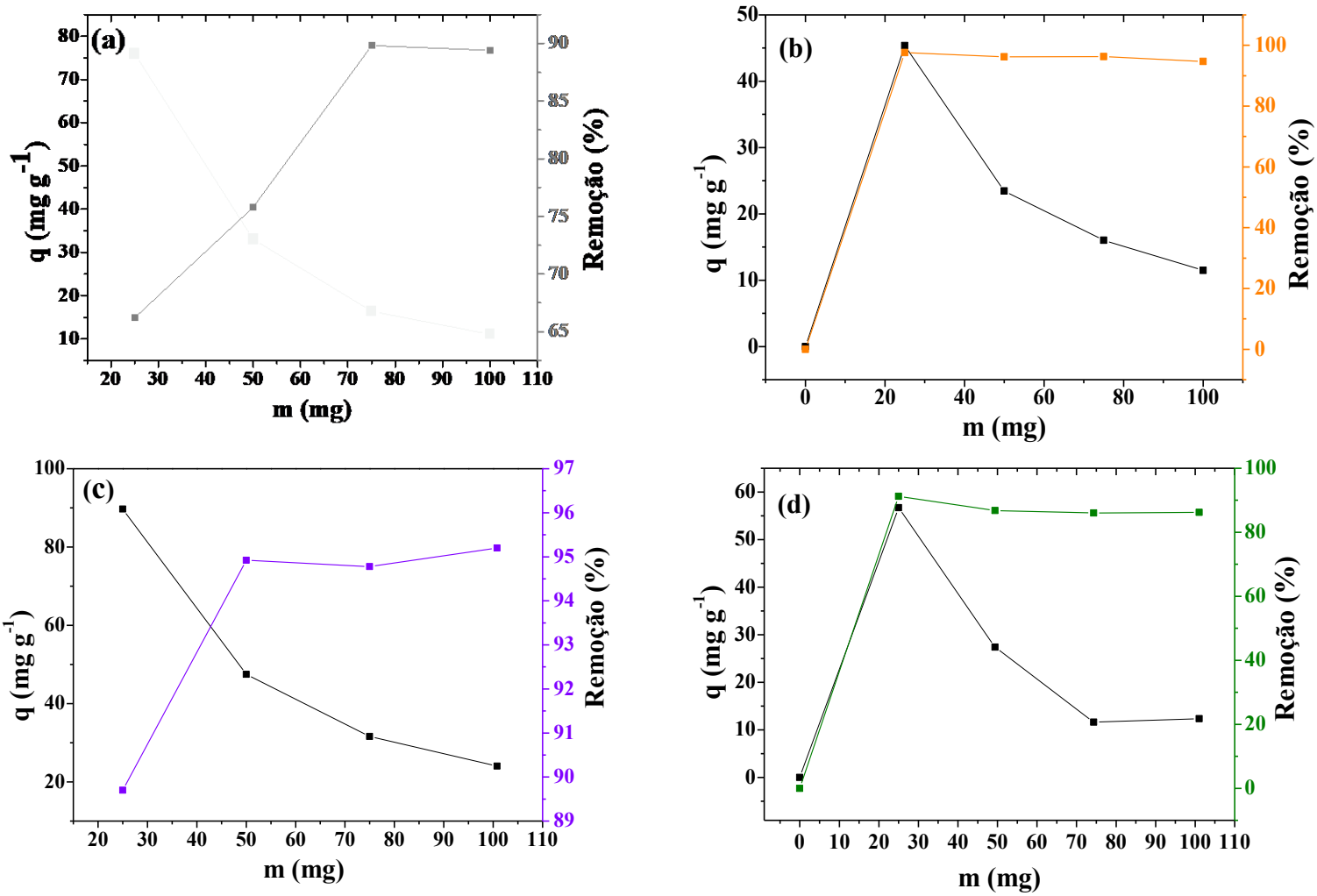


3.3.2 Ensaios de adsorção de amilorida para a bentonita modificada com vanadila

3.3.2.1 Teste de dosagem do adsorvente

Inicialmente foram avaliadas as porcentagens de remoção do adsorvente frente à variação de suas massas. Os ensaios contaram com a variação de massa entre 25 e 100 mg cujos resultados estão apresentados na Figura 3.7. Foi observado uma remoção máxima em torno de 89,8% a partir de 75 mg para Bent-Na^+, enquanto que as trocadas apresentaram remoção máxima em torno de 96,3, 94,7 e 86,5% a partir de 50 mg para BetnV1, BentV3 e BentV5, respectivamente,

Figura 3.7: Adsorção de cloridrato de amilorida em função da variação de massa para (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c) BentV3 e (d) BentV5.

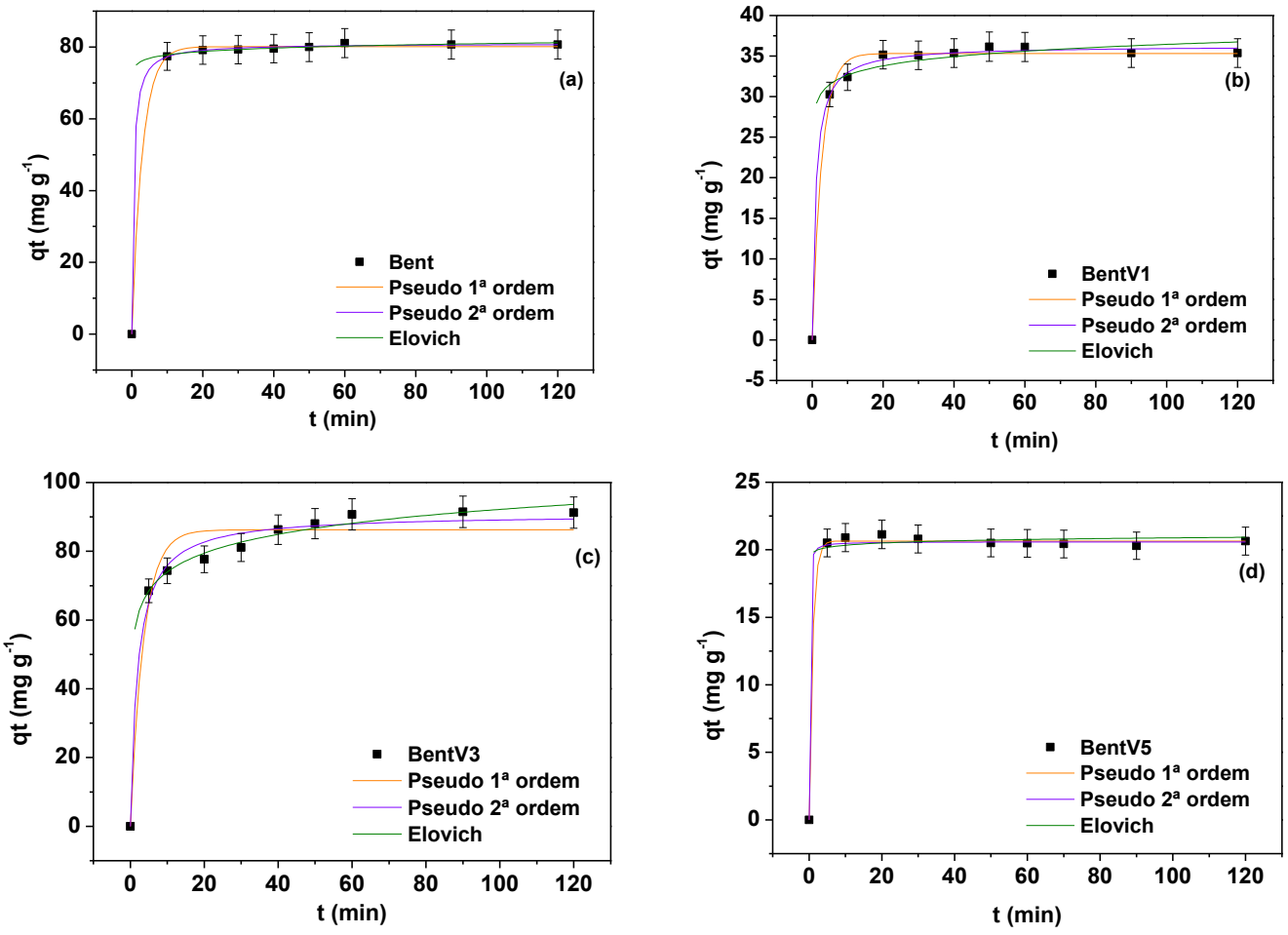


3.3.2.2 Efeito do tempo

O estudo cinético do processo de adsorção indicou que os tempos de equilíbrio de 20 min para Bent-Na^+, BentV1 e BentV5 e de 60 minutos para BentV3, conforme resultados da Figura 3.8, cujas quantidades máximas de fármaco adsorvidas foram 80,69; 36,12; 91,45 e 20,64 mg g^{-1} para Bent-Na^+, BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente.

Os dados das isotermas obtidas foram submetidas aos ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, conforme ilustrado na Figura 3.8. Todos os adsorventes apresentaram um melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os valores do ajuste não linear ($\mathbf{R^2}$), bem como os valores da concentração de equilíbrio teórica ($\mathbf{q_{Teor}}$) em detrimento da concentração experimental ($\mathbf{q_{Exp}}$) estão demonstrados na Tabela MS2/ **APÊNDICE B**.

Figura 3.8: Isotermas de tempo e ajustes cinéticos para adsorção da amilorida em (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c)BentV3 e (d) BentV5.

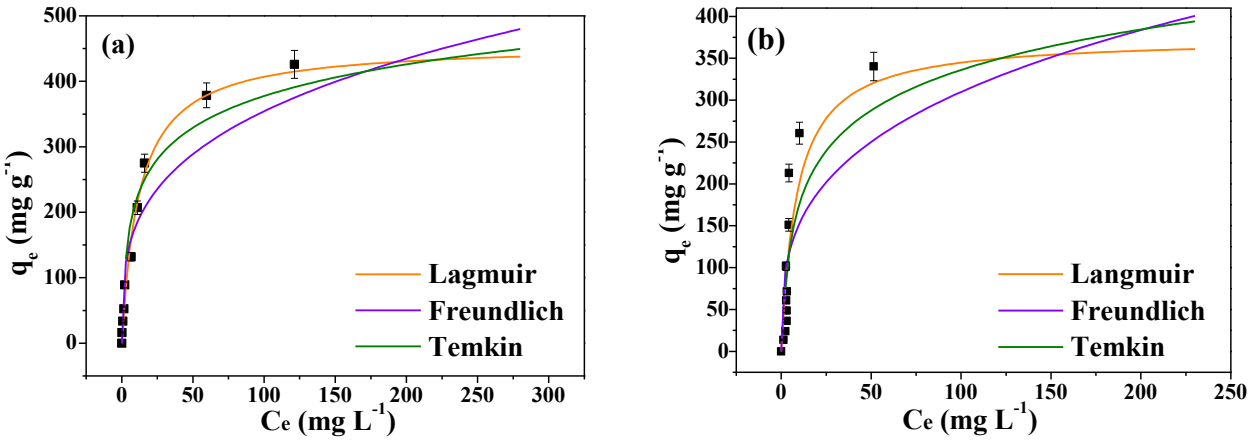


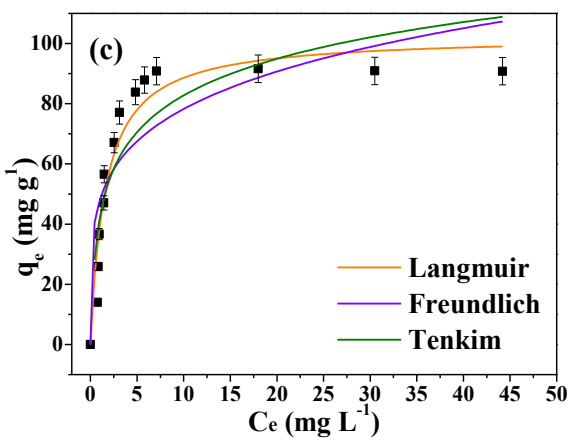
3.3.2.3 Efeito da concentração

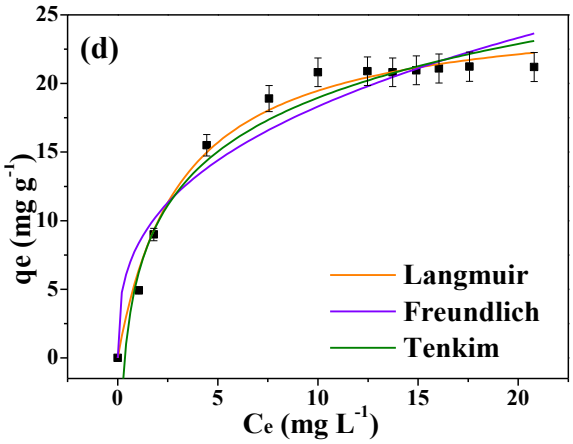
As isotermas de equilíbrio foram feitas entre 10 – 700 mg L^{-1} de amilorida em pH 5,8 durante 150 min e estão apresentadas na Figura 3.9. As isotermas para as bentonitas trocadas com espécies de vanádio mostrou um aumento de (q_e) com o aumento da concentração do fármaco, atingindo valores constantes para concentrações (C_i) de 500 mg L^{-1} para Bent-Na^+ e BentV1, 50 mg L^{-1} para BentV3 e 30 mg L^{-1} para BentV5. A capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) foi de 457,08; 374,64; 102,56 e 25,63 mg g^{-1} para Bent-Na^+, BentV1, BentV3 e BentV5, respectivamente.

Não são encontrados estudos de adsorção de amilorida em espécies trocadas com vanadila na literatura, no entanto, existe relatos da adsorção de amilorida para fins de liberação são encontrados para o filossilicato talco na forma natural e na formação de um híbrido com quitosana (LIMA, LUCIANO C. B. *et al.*, 2019). No referido estudo, a modificação aponta um melhor desempenho de adsorção da amilorida, na qual tem uma adsorção máxima de 55,74 mg g^{-1} no híbrido em detrimento de 49,53 mg g^{-1} para a espécie de partida, em contato com uma solução do adsorbato com concentração de 1500 mg L^{-1} (LIMA, LUCIANO C. B. *et al.*, 2019).

Figura 3.9: Isotermas de concentração e ajustes nos modelos de equilíbrio para adsorção da amilorida em (a) Bent-Na^+, (b) BentV1, (c)BentV3 e (d) BentV5.







Os dados obtidos foram avaliados de acordo com os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin, e os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 2. A partir dos valores de R^2, os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir para todas os sólidos estudados, indicando que a quimissorção pode ser o mecanismo preponderante envolvido na adsorção da amilorida.

Tabela 3.3: Parâmetros de adsorção de amilorida em bentonitas in natura e trocadas com íons vanadila à 30° C e pH 5,8 de acordo com os modelos de Lagmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir				
Adsorvente	q_{Teor} (mg g^{-1})	q_{Max} (mg g^{-1})	k_l (10^{-1} L mg^{-1})	R^2
Bent-Na^+	457.08 ± 7.56	434.53 ± 2.17	0.081 ± 0.01	0.9948
BentV1	374.64 ± 26.88	343.46 ± 1.71	0.115 ± 0.03	0.8972
BentV3	102.56 ± 5.90	91.61 ± 0.04	0.637 ± 0.12	0.9287
BentV5	25.63 ± 0.76	21.2 ± 0.01	0.316 ± 0.04	0.98767

Freundlich				
Adsorvente	n	k_f (mg g^{-1}) (mgL mg^{-1})$^{-1/n}$	R^2	SD (mg g^{-1})
Bent-Na^+	3.39 ± 0.43	91.14 ± 16.57	0.9282	47.76
BentV1	3.24 ± 0.58	74.72 ± 18.36	0.7727	64.92
BentV3	4.70 ± 1.06	47.96 ± 5.81	0.7396	16.21
BentV5	2.87 ± 0.43	8.21 ± 1.09	0.9347	1.90

Temkin				
Adsorvente	b_T (10^2J mol^{-1})	A_T (L mg^{-1})	R^2	SD (mg g^{-1})
Bent-Na^+	0.01 ± 0.001	2.23± 0.60	0.9581	36.47
BentV1	0.01± 0.002	1.24± 0.45	0.8398	54.51
BentV3	0.06± 0.01	11.07± 7.80	0.7872	463.20
BentV5	0.18± 0.01	2.84± 0.71	0.9679	1.33

Diante dos ensaios com os sólidos adsorventes, foi possível perceber que o desempenho como adsorvente para amilorida diminuía conforme se aumentava a proporção de íons vanadila no processo prévio de troca. Muito embora, o material de partida (Bent-Na^+) tenha apresentado uma maior adsorção em relação as espécies trocadas (BentV1, BentV3 e BentV5) nos pontos de saturação, as concentrações de equilíbrio para Bent-Na^+ se apresentaram em altas concentrações. Quando analisamos os valores adsorvidos em concentrações mais baixas em torno de 20 - 70 mg L^{-1}, o desempenho dos adsorventes se dá seguindo a ordem BentV3 > Bent-Na^+ > BentV1 > BentV5.

Os valores incorporados foram de 15,75 e 37,14 mg g^{-1} no ensaio de 20 mg L^{-1}; 25,99 e 56,55 mg g^{-1} no ensaio de 30 mg L^{-1} e de 48,78 e 91,24 mg g^{-1} no ensaio de 50 mg L^{-1} para Bent-Na^+ e BentV3, respectivamente. No ensaio de 50 mg L^{-1}, BentV3 atinge sua capacidade máxima de adsorção enquanto que Bent-Na^+ segue adsorvendo conforme se aumente a concentração do fármaco, ultrapassando o máximo de BentV3 somente em ensaios acima de 70 mg L^{-1}. Tais observações se mostram interessantes tendo em vista que a presença de contaminantes, como no caso dos fármacos, em ambientes aquáticos são sempre em baixas concentrações (LIMA, DIEGO ROBERTO SOUSA LIMA *et al.*, 2017) (ZHA *et al.*, 2013).

No caso da menor adsorção em BentV5, é provável que o excesso dos íons vanadila no processo de troca cause algum impedimento para entrada do farmaco na região interlamelar impossibilitando uma troca mais efetiva com o fármaco.

3.3.3 Proposta de mecanismo

O mecanismo de interação entre o fármaco e as camadas da bentonita são majoritariamente eletrostáticas ocorrendo um processo de troca catiônica com os cátions hidratados de vanádio (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013b), de acordo com os dados experimentais e pelo fato do fármaco estar na forma de cloridrato de amilorida, que é uma espécie catiônica. Uma proposta do mecanismo está apresentada na Figura 3.10.

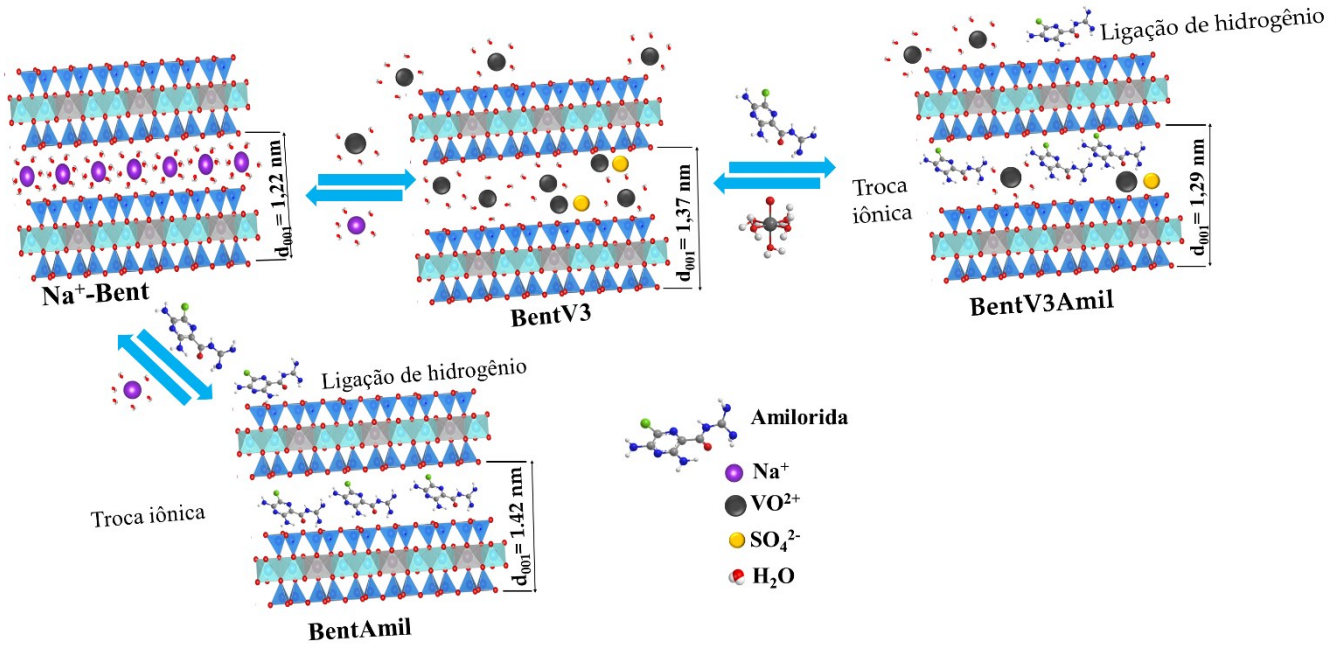
No entanto, o fármaco pode interagir também a partir do nitrogênio e oxigênio de sua estrutura através de ligação de hidrogênio tanto com a moléculas de água de coordenação no íon trocável, quanto com os OH terminais da estrutura do filossilicato (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013b).

Contudo, levando em consideração a estabilidade formada pelo íon vanadila coordenado por moléculas de água, (JIANG, ZHEN; KLYUKIN; ALEXANDROV, 2016) é pouco provável

a coordenação por parte da amilorida nos íons vanadila, fato observado pelo espectro na região do infravermelho, no qual não há deslocamento significativo nas bandas entre 841/845 cm^{-1} e 622 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento simétrico e antissimétrico de ligações V-O-V (ZHEN *et al.*, 2015). É previsível também uma coordenação preferível por parte das moléculas de água em relação ao fármaco considerando os valores de pKa das espécie envolvidas, o íon vanadila que apresenta um pKa 5,38 (JIANG, ZHEN; KLYUKIN; ALEXANDROV, 2016) é um ácido mais forte em relação a água (pKa= 15,9) e amilorida (pKa= 8,4) (LIMA, LUCIANO C. B. *et al.*, 2019). A água que possui pKa superior ao do fármaco é um ácido mais fraco entre as espécies e, consequentemente, terá sua base conjugada mais forte favorecendo a coordenação com o oxicátion de vanádio numa perspectiva de uma reação ácido-base entre o íon vanadila e seus possíveis ligantes.

Sendo assim, as moléculas do fármaco foram provavelmente inseridas na região interlamelar paralelas as folhas do filossilicato. Apesar das bentonitas serem constituída de filossilicatos expansíveis, o seu espaçamento basal da fase Mt não aumentou após a adsorção da amilorida contudo, resultados semelhantes foram reportados com a adsorção de tiabendazol (CAVALCANTI *et al.*, 2018), tetraciclina (LI, ZHAOHUI *et al.*, 2010) e amitriptilina (CHANG, PO-HSIANG *et al.*, 2014).

Figura 3.10: Proposta de mecanismo para interação de amilorida com bentonitas in natura e trocadas com íons vanadila.



3.4 CONCLUSÕES

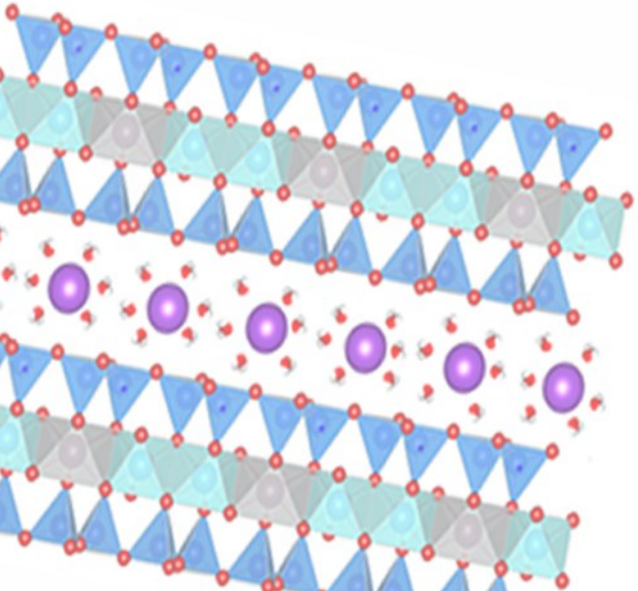
Foi possível obter bentonitas trocadas com íons vanadila em diferentes proporções da CTC, averiguando-se via DRX uma tendência de acréscimo do espaçamento basal conforme se aumentou a proporção dessas espécies e a mudança da coloração do sólido que apresentou uma cor esverdeada após o processo.

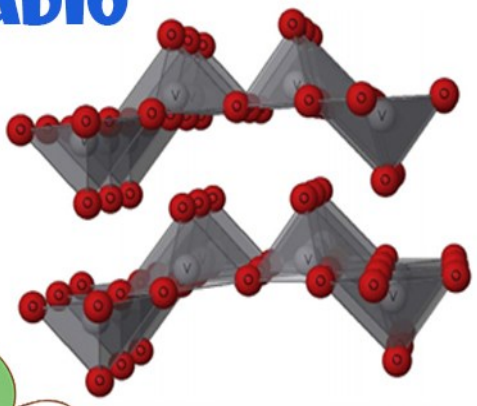
A diferença na proporção de íons VO^{2+} resultou em diferentes comportamentos quanto a adsorção de amilorida, sendo a proporção de 100% CTC o material com melhor desempenho entre as espécies trocadas com um q_{Max} de 343,46 mg g^{-1}, obtido em ensaios com concentração de 500 mg L^{-1} à 30°C, pH 5,8 num tempo de equilíbrio de 20 minutos.

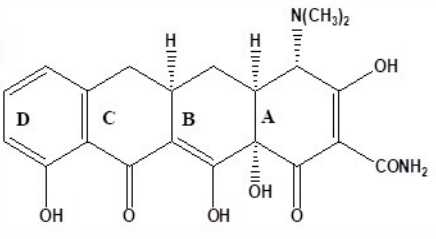
Considerando o melhor desempenho frente a adsorção de amilorida em baixas concentrações, foi observado um melhor resultado para o sólido trocado com 300% da CTC cujo desempenho se mostrou mais eficiente que todos os sólidos, inclusive ao filossilicato de partida, em concentrações entre 20 – 70 mg L^{-1} à 30°C, pH 5,8 com um tempo de equilíbrio de 60 minutos. A amostra de argila *in natura* adsorveu valores superiores as trocadas em concentrações acima de 100 mg L^{-1}, tal fato pode ser resultado da influência do íon sódio na região interlamelar do sólido de partida, tendo em vista que o fármaco em questão é um poupador de sódio.

CAPÍTULO 4

FOTOESTABILIDADE DA TETRACICLINA EM ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM PENTÓXIDO DE VANÁDIO







CAPÍTULO 4: FOTOESTABILIDADE DE TETRACICLINA ADSORVIDA EM ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM PENTÓXIDO DE VANÁDIO

4.1 INTRODUÇÃO

É sabido que as tetraciclinas (TC's) são antibióticos eficazes contra um leque de infecções bacterianas (CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009). No entanto, a presença dessas espécies em ambientes aquáticos e no solo tem chamado a atenção de pesquisadores quando se refere a tetraciclina como contaminante ambiental, visto que bactérias que são expostas a esses fármacos em baixa concentração podem desenvolver resistência a estes compostos (ZHANG, BAOGANG, 2017). Estudos apontam que, os solos argilosos possibilitam uma permanência dessas espécies por um maior período de tempo, considerando que as TC's podem interagir com a superfície dos argilominerais (ZHANG, YINGJIE *et al.*, 2018). Estudos de adsorção de TC's em solos argilosos foram realizados na década de 1950, mas tais estudos eram bem limitados (JEFFERYS, 1952). A presença frequente de antibióticos em águas superficiais, subterrâneas e residuais trouxe, mais uma vez, a atenção de pesquisadores para a compreensão aprofundada das interações desses fármacos com esses sedimentos (CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009).

As TC's constituem uma família de antibióticos que apresentam atividade antimicrobiana de amplo espectro para bactérias gram-positivas e gram-negativas (PAROLO, M. EUGENIA *et al.*, 2012), conforme apresentado na Tabela 4.1. As moléculas de TC's compreendem um tetracíclico fundido linear núcleo (anéis designados A, B, C e D) aos quais vários grupos funcionais estão anexado. A tetraciclina mais simples ou fármaco mínimo para exibir atividade antibacteriana detectável é 6-desoxi-6- desmetiltetraciclina cuja estrutura está ilustrada na Figura 4.1 (CHOPRA; ROBERTS, 2001).

Figura 4.1: Estrutura farmacológica mínima da tetraciclina (visão plana).

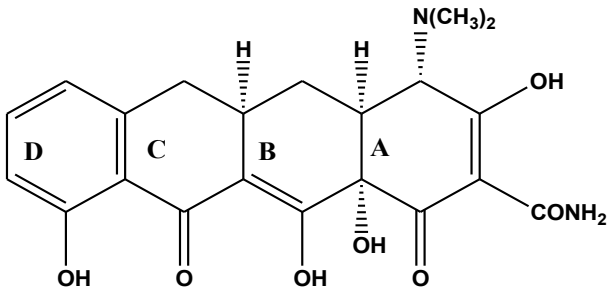
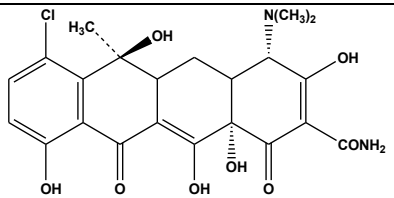
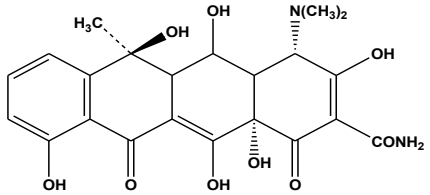
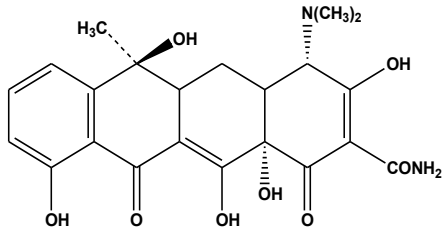
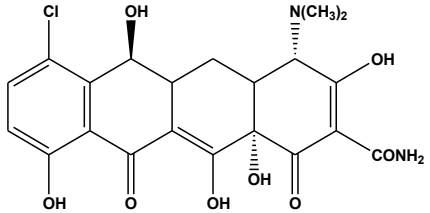
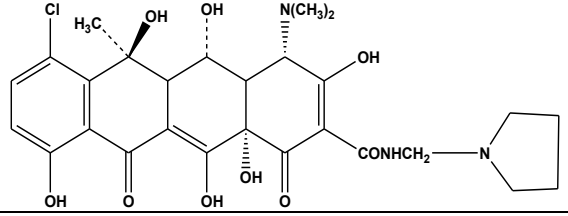
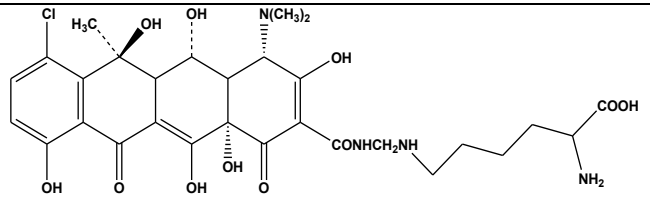
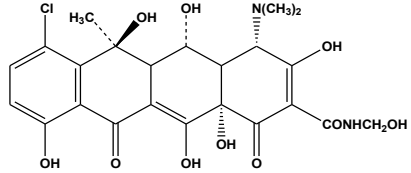
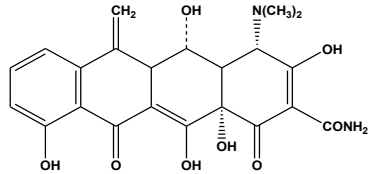
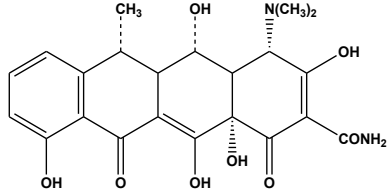
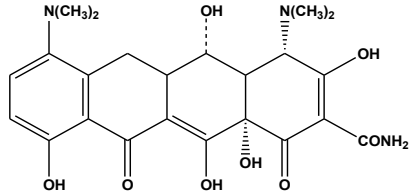
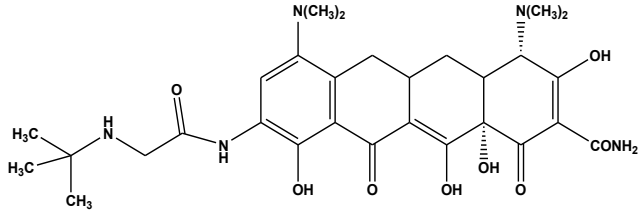


Tabela 4.1: Principais membros da classe das tetraciclinas (CHOPRA; ROBERTS, 2001).

Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura usual	Ano da descoberta	Administração terapêutica	Estrutura
7-Clorotetraciclina	Clorotetraciclina	1948	Oral	
5-Hidroxiltetraciclina	Oxitetraciclina	1948	Oral e parente	
Tetraciclina	Tetraciclina	1953	Oral	
6-Dimetil-7-clorotetraciclin	Dimeticlorotetraciclina	1957	Oral	
2-N-Pirrolidinometiltetracil	Rolitetraciclina	1958	Oral	

Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura usual	Ano da descoberta	Administração terapêutica	Estrutura
2-N-Lisinometiltetraciclina	Limeciclina	1961	Oral e parente	
N-Metilol-7-clorotetraciclin	Clomociclina	1963	Oral	
6-Metileno-5-hidroxiltetraci	Metaciclina	1965	Oral	
Deoxi-5-hidroxiltetraciclina	Doxiciclina	1967	Oral e parente	
7-Dimetilamino-6-dimetil-6 dioxitetraciclina	Minociclina	1972	Oral e parente	
9-(t-butilglicilamido)-minociclina	Terciário-butilglicilamidominociclir	1993	-	

Durante as décadas de 1950 e 1960, a tetraciclina foi um dos antibióticos mais utilizados nos Estados Unidos. Teve um amplo espectro de atividades contra uma variedade de bactérias e foi eficaz contra patógenos intracelulares e extracelulares. Muito usadas para terapia ambulatorial por ser relativamente baratas, pode ter apresentado, relativamente, poucos efeitos colaterais. Seu uso é contraindicado em gestantes e crianças, tendo em vista que podem gerar depressão no crescimento esquelético de prematuros e descoloração dos dentes das crianças. No entanto, sua baixa toxicidade e amplo espectro de atuação superam as desvantagens que as TC's podem ter (SPEER; SHOEMAKER; SALYERS, 1992).

As tetraciclinas são geralmente administradas via oral, embora algumas também estão disponíveis como produtos parenterais (Tabela 2). No entanto, o uso clínico desses compostos diminuiu significativamente nos últimos anos na maioria dos países devido ao aumento na incidência de resistência bacteriana. Diante disso, em outros casos, novas aplicações foram identificadas (CHOPRA; ROBERTS, 2001). Por exemplo, a tetraciclina tem sido usada como parte de um triplo terapia de baixo custo para o tratamento de gastrite e úlcera péptica associado ao Helicobacter pylori (MACHADO, RODRIGO STREHL; RUIZ; VIRIATO, 2008) e no tratamento de malária (GAILLARD; MADAMET; PRADINES, 2015). Além disso, o uso em humanos permeia uma vasta gama de possibilidades como para tratamento de doenças respiratórias como pneumonias, para o tratamento de sífilis, entre outras (CHOPRA; ROBERTS, 2001).

Além do uso desses compostos para fins de tratamento bacteriológico em humanos, as TC's são extensivamente aplicadas na pecuária, com o objetivo de tratar doenças em animais e promover a taxa de crescimento. Outras aplicações para esses compostos são na medicina veterinária, tendo em vista que podem tratar infecções em aves, bovinos, suínos e até em animais de estimação. Em casos de grandes criações comerciais, são administrados diretamente no alimento ou bebida dos animais ou na forma de aerossol (CHOPRA; ROBERTS, 2001) (ZHANG, ZHEYUN *et al.*, 2011). As TC's também são utilizadas na aquicultura para controlar infecções em salmões e lagostas, assim como no cultivo de árvores frutíferas (ABAFE; GATYENI; MATIKA, 2020) (CHOPRA; ROBERTS, 2001).

Devido suas inúmeras aplicações, as TC's possuem potencial para atingir o solo e o ambiente aquático (ZHANG, ZHEYUN *et al.*, 2011) (ABAFE; GATYENI; MATIKA, 2020). Por exemplo, administração de TC's na criação de animais pode contaminar esses ambientes, tendo em vista que apenas uma pequena quantidade de TC's são absorvidas durante o metabolismo, e a maioria é excretada via fezes e urina como forma inalterada (ZHANG, ZHEYUN *et al.*, 2011). Diante do exposto, estudos buscam elucidar o comportamento dessas moléculas no meio ambiente, visto que algumas constatações científicas apontaram a interação

desses compostos com o solo, por exemplo, fazendo-o permanecer no ambiente por um tempo maior (ZHANG, BAOGANG, 2017).

Interações de argilominerais com TC's são bem documentadas na literatura, principalmente em Mt. Boa parte desses estudos envolve a dinâmica de adsorção/interação desses fármacos com a matriz desses materiais (PAROLO, M. EUGENIA *et al.*, 2012) (CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009). Na tabela 4.2, estão listados alguns estudos frente a interação entre argilominerais e tetraciclinas.

Tabela 4.2: Alguns estudos de adsorção de TC em argilominerais.

Sistema	Observações	Referência
Adsorção e intercalação de tetraciclina em argilominerais expandidos.	Adsorção dependente de pH, menos favorecida em pH mais elevados.	(CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009)
Adsorção da tetraciclina em montmorillonitas trocadas com sódio e cálcio.	Adsorção dependente do pH, menos favorecida com aumento de pH, mas a matriz cálcica se apresenta como melhor adsorvente.	(PAROLO, M. EUGENIA *et al.*, 2012)
Adsorção de tetraciclina em ilita	Melhor capacidade de adsorção em pH 5-6, apresentando uma menor capacidade adsortiva comparado a ensaios com montmorillonitas.	(CHANG, PO-HSIANG *et al.*, 2012)
Influência do pH na intercalação de oxitetraciclina em montmorillonita.	-Tratamento ácido da haloysita Intercalação desfavorecida com aumento de pH	(ARISTILDE; LANSON; CHARLET, 2013)
Adsorção competitiva de antibiótico tetraciclina e ciprofloxacina em montmorillonita	Estudos teóricos fundamentaram o experimental apontando uma competição entre a tetraciclina e ciprofloxacina por ambas terem energia de sorção semelhantes. As adsorções para ambas eram menos efetivas com o aumento do pH.	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019)

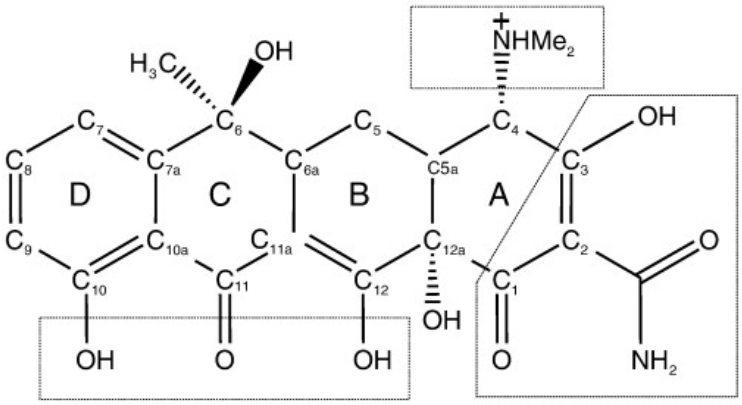
Um desses estudos apresenta a adsorção e intercalação de tetraciclina em argilominerais e avalia o comportamento da adsorção em Mt's sódica e cálcica. Os resultados apontam uma melhor adsorção em pH entre 4-5. Os valores máximos de adsorção para estas matrizes foram de 355 e 460 mg g^{-1} para a Mt's sódica e cálcica, respectivamente (CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009).

Um outro estudo, avalia a influência do pH frente a intercalação de oxitetraciclina em matrizes de Mt. É observado que a intercalação é afetada com alteração do pH, se mostrando menos eficiente conforme se aumenta o pH (ARISTILDE; LANSON; CHARLET, 2013). Essa influência se dá porque a molécula pode aparecer com diferentes cargas dependentes do pH do meio.

A molécula de TCa apresenta em solução aquosa apresenta pKa_1, pKa_2 e pKa_3 de 3,3; 7,7 e 9,7, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 4.2 (CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009).

Figura 4.2: Estrutura da tetraciclina e seus respectivos pKa's (visão plana).

$pKa_3 = 9,7$

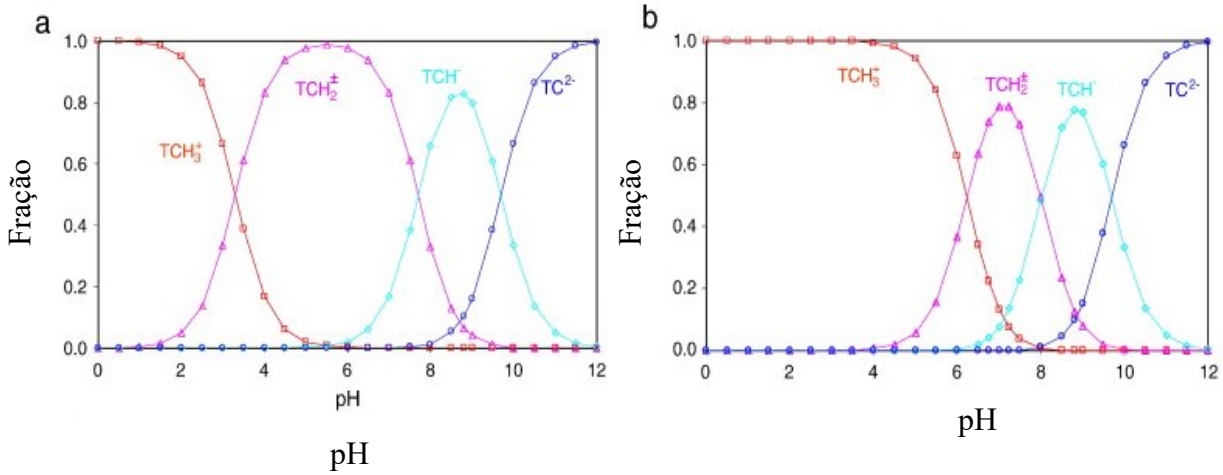


$pKa_2 = 7,7$ $pKa_1 = 3,3$

(CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009)

Isso significa que em pH abaixo de 3,3 o grupo dimetilamônio está protonado, resultando em uma forma catiônica. Em pH acima de 7,7 aparece como um ânion monovalente ou divalente devido à perda de prótons do sistema tricarbonil e da dicetona fenólica, Figura 4.3a. O estudo aponta ainda que, em uma suspensão de Mt sódica (1%), seus pKa_1 e pKa_2 são deslocados para 6,23 e 8,01, Figura 4.3b, (CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009).

Figura 4.3: Espécies de TC sob diferentes pH's.



(CHANG, PO HSIANG *et al.*, 2009)

Quanto ao comportamento de TC's no meio ambiente e a interação com argilominerais no solo, um estudo avaliou o crescimento bacteriológico da bactéria gram-negativa *E. Coli* exposta a TC ancorada e não ancorada em Mta. Notou-se que não houve crescimento bacteriológico da exposta a tetraciclina na ausência de Mt, enquanto que, na presença do antibiótico ancorado no argilomineral a bactéria apresentou 50% de crescimento. Esses resultados sugerem que os agentes antimicrobianos presentes em solos argilosos e nas águas residuais podem ser responsáveis por possíveis mutações de bactérias de alta resistência a antibióticos (ZHANG, BAOGANG, 2017). Um fato que pode justificar tal comportamento é apresentado noutro estudo o qual conclui que à medida que o teor de água diminui, as células bacterianas são cada vez mais atraídas para a superfície desses argilominerais, onde há a probabilidade de acesso a tetraciclina o que pode desenvolver resistência a esses antibióticos (ZHANG, YINGJIE *et al.*, 2018).

Nesse sentido, é necessário o estudo da estabilidade de TC's adsorvidas em argilominerais, na intenção de compreender até que ponto a matriz inorgânica blinda essas espécies diante da interação recorrente.

A cinética fotoquímica da TC tem sido avaliada através da exposição de soluções aquosas sob luz solar simulada. Os resultados variam de acordo com a espécie da TC envolvida, mas apontam que essas moléculas podem ser excitada pela luz solar, induzindo a formação de espécies reativas de oxigênio (CHEN, YONG *et al.*, 2008). No entanto, é de considerável importância pontuar que, geralmente, somente a radiação apresenta baixa eficácia para degradar compostos orgânicos em comparação aos processos que geram radicais hidroxila (GÓMEZ-PACHECO *et al.*, 2012). Nesse sentido, a combinação da radiação com agentes oxidantes são alternativas para uma maior eficiência no processo de degradação (CHENG *et al.*, 2016).

Por outro lado, suspensões ácidas de Mt's podem ser fontes produtoras de hidroxilas, na presença de luz. Espécies de ferro livre e estrutural podem contribuir para a formação desses radicais. O aumento na produção de hidroxilas pode se conseguir com o aumento da concentração de Mt, bem como com o aumento do tempo de irradiação (WU, FENG *et al.*, 2008). Diante disso, o que se pode esperar da combinação desses argilominerais em contato com tetraciclinas expostos a radiação?

São raros os estudos que direcionam o olhar para essa temática envolvendo especificamente a TC e argilominerais, na perspectiva de estabilidade e consequências ambientais dessa interação.

Um estudo recente avaliou a fotoestabilidade de TC adsorvida em diferentes argilominerais, sendo eles Mt's (natural e comercial – Mt; MtVeegum), palyrgoskita (Pal) e sepiolita (Sep). O estudo condiciona a incorporação de TC com 50 mL de uma solução de 2.0

g L^{-1} em contato com 100 mg dos argilominerais em suspensão por pouco mais de 60 minutos (CARDOSO, MONSUETO *et al.*, 2019). A capacidade adsortiva para as Mt's (≈ 350 mg g^{-1}) foram consideravelmente melhores em relação as demais, o que é observado, inclusive, em outros estudos de adsorção de tetraciclinas adsorvidas nessas matrizes. Os valores para adsorção nessas espécies foram próximos a ensaios já relatados (PAROLO, M E *et al.*, 2008) (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019).

No que se refere a fotoestabilidade, os sólidos incorporados foram deixados expostos a radiação por um período de 200 h e acompanhados por DRX, análise elementar, análises texturais e termogravimetria. O estudo concluiu uma fotoproteção das TC ancoradas nas matrizes dos argilominerais, considerando a mínima alteração nas áreas superficiais dos sólidos incorporados, antes e depois da exposição, bem como na quantidade de matéria orgânica presente (considerando a % de carbono) antes e depois do processo conforme mostra os dados da Tabela 4.3 (CARDOSO, MONSUETO *et al.*, 2019).

Tabela 4.3: Áreas superficiais e % de carbono para as amostras incorporadas com TC antes e depois da irradiação.

Amostra	Área superficial $m^2 g^{-1}$		% C	
	Antes da irradiação	Após a irradiação	Antes da Irradiação	Após a irradiação
Mt-TC	27	25	16,18 ± 0,67	15,45 ± 0,41
MtVeegum-TC	11	9	17,13 ± 0,32	16,98 ± 0,14
Pal	39	38	11,05 ± 0,01	10,32 ± 0,03
Sep	42	40	6,42 ± 0,16	5,37 ± 0,49

Adaptado de (CARDOSO, MONSUETO *et al.*, 2019).

Diante disso, o estudo conclui que os argilominerais podem conferir fotoestabilidade/fotoproteção para a TC, em especial a amostra de Mt comercial (CARDOSO, MONSUETO *et al.*, 2019). Vale salientar que não houve investigação dos possíveis fotoprodutos remanescentes na região interlamelar após a exposição, o que levanta a questão de que até que ponto as espécies de TC sofreram algum tipo de fotodegradação ou não. Além do que, estudos com essa perspectiva para efeito comparativo, ainda mais de irradiação na amostra sólida, não são reportados.

Assim como nas argilas in natura, os estudos com esses minerais modificados com espécies metálicas para considerar a fotoestabilidade de TC também são discretos na literatura, no entanto vem aparecendo principalmente nos últimos anos.

É notável a importância desses estudos frente a degradabilidade catalítica/fotocatalítica dessas espécies em argilominerais modificados ou não afim de uma compreensão quanto aos impactos da presença de TC no meio ambiente. A literatura fomenta a discussão no sentido da fotoestabilidade ou não desse grupo de moléculas em contato com argilominerais tanto no solo ou em águas residuárias e muitos estudos nesse sentido tem surgido, especialmente na última década. Um indicativo disso, são as investigações de alguns outros materiais no que se refere a remoção e degradação das TC como é o caso da combinação de calcita com óxido de titânio (BELHOUCHET *et al.*, 2019) ou, por exemplo, com um bionanocompósito de óxidos de ferro e titânio imobilizados em biomassa de bactérias resistentes a TC (GOPAL *et al.*, 2019), nanocompósito de grafeno e óxido de zinco (QIAO *et al.*, 2020) e até sistemas core-shell $WO_3@T_iO_2$ modificados com nanopartículas de platina (WANG, YAN *et al.*, [S.d.]).

Ensaios de fotoestabilidade ou fotodegradação de fármacos adsorvidos em argilominerais (VULAVA *et al.*, 2016) (PERIOLI *et al.*, 2006) são encontrados na literatura e promovem a reflexão principalmente na condição da fotoestabilidade alcançada por esses medicamentos adsorvidos nos argilominerais presentes no solo. Alguns desses estudos apontam que argilominerais, sob irradiação, podem produzir espécies ativas de oxigênio, o que consideram ser responsável pela degradação de contaminantes orgânicos (WU, FENG *et al.*, 2008).

Diante disso, este estudo elucida a adsorção e ensaios de fotoestabilidade de TC's em amostra de bentonita e vermiculita a fim de compreender o comportamento desse fármaco ancorado na estrutura desses argilominerais. Os sistemas V_2O_5/argila, elucidados neste capítulo, são resultado de uma reação inicial de troca iônica com íons vanadila, seguida de tratamento térmico para obtenção do óxido ancorado na superfície dos argilominerais.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais e Reagentes

- A amostra Bent-Na^+ utilizada nesse estudo foi as amostras trocadas com íons vanadila cuja obtenção está descrita no Capítulo 3, subitem 3.2.3.
- A amostra de vermiculita foi proveniente da cidade de Santa Luzia – PB e fornecida sem purificação prévia. A composição química foi SiO_2 (38,51%), Al_2O_3 (12,84%), Fe_2O_3 (8,71%) TiO_2 (1,40%), CaO(0,03%), MgO (20,53%), Na_2O (0,23%) e K_2O (2,04%) e a

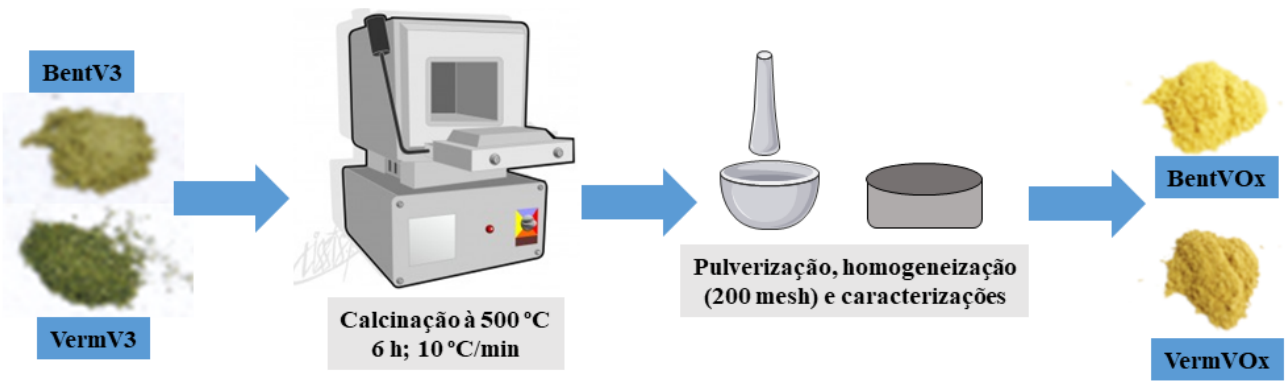
capacidade de troca catiônica de 110,7 cmol(+) kg^{-1}. A Verm passou pelo mesmo processo de troca que Bent-Na^{+}, citado anteriormente e descrito no Capítulo 3, subitem 3.2.3.

- Sulfato de Vanadila [$VOSO_4$, MM= 390,7 g mol^{-1}] - (Alfa Aesar, 99,9% P.A.)
- Cloridrato de tetraciclina [$C_{22}H_{24}N_2O_8$. HCl; M = 480,9 g mol^{-1}] - (Sigma-Aldrich).
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio – CTAB [$C_{19}H_{42}BrN$; M = 196,97 g mol^{-1}] - (≥98% Sigma-Aldrich)

4.2.2 Obtenção do V_2O_5 suportados nas matrizes dos filossilicatos

Para a obtenção do V_2O_5 suportado nos argilominerais, os sólidos obtidos na troca com vanadila na proporção de 300% da CTC (método experimental ilustrado no ***item 3.2.3***), foram calcinados por 4 ou 6 h a 300 ou 500 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. Inicialmente variou-se o tempo de calcinação e, em seguida, as temperaturas, para uma otimização da síntese dos sólidos híbridos. O método foi otimizado de acordo com os testes experimentais e o apoio da literatura (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017). A temperatura e o tempo de calcinação otimizado, se estabeleceu em 500 °C durante 6 h, conforme fluxograma da Figura 4.4.

Figura 4.4: Obtenção do V_2O_5 suportados nas matrizes dos filossilicatos.

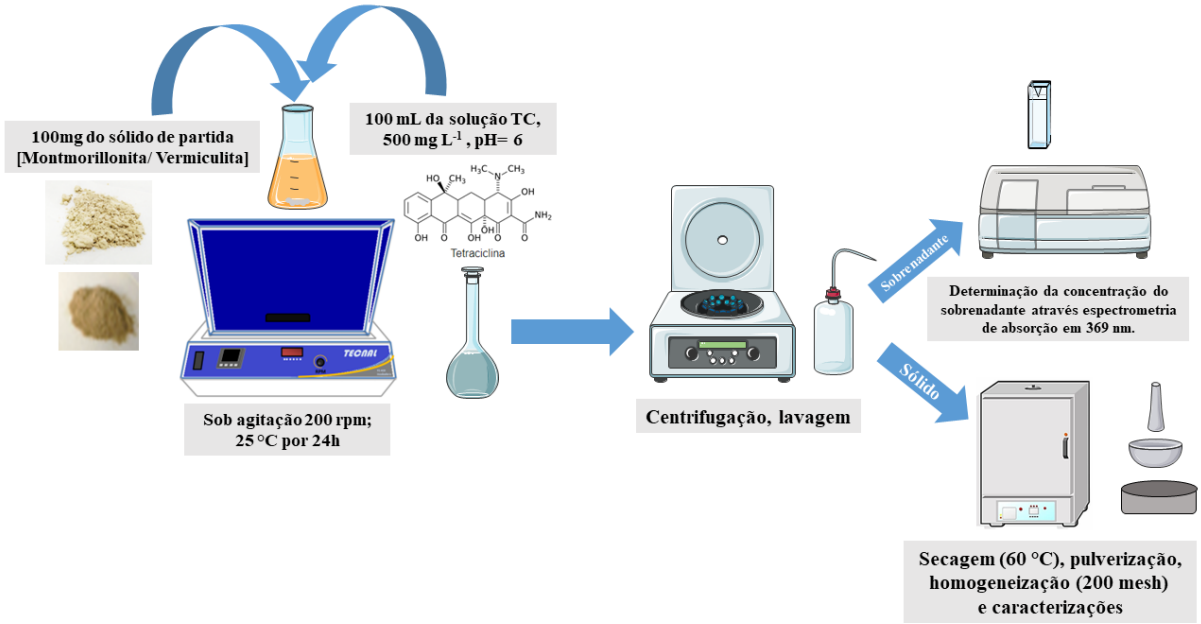


4.2.3 Ensaios de adsorção

Os argilominerais foram postos em contato com uma solução de tetraciclina numa concentração de 500 mg L^{-1}, nas condições de 100 mg dos argilominerais para 50 mL de solução (pH=4.8) à 25 °C, sob agitação por 24h. A reação se deu numa incubadora TECNAL modelo TE-420. A quantificação foi feita por espectrometria de absorção molecular em um

espectrômetro SHIMADZU, modelo TCC-240, em 369 nm, conforme Figura 4.5. Os ensaios de adsorção foram feitos em triplicata.

Figura 4.5: Esquema para ensaios de adsorção da TC nas matrizes dos filossilicatos.



A quantidade de tetraciclina que interagiu foi calculada utilizando a equação 4.1:

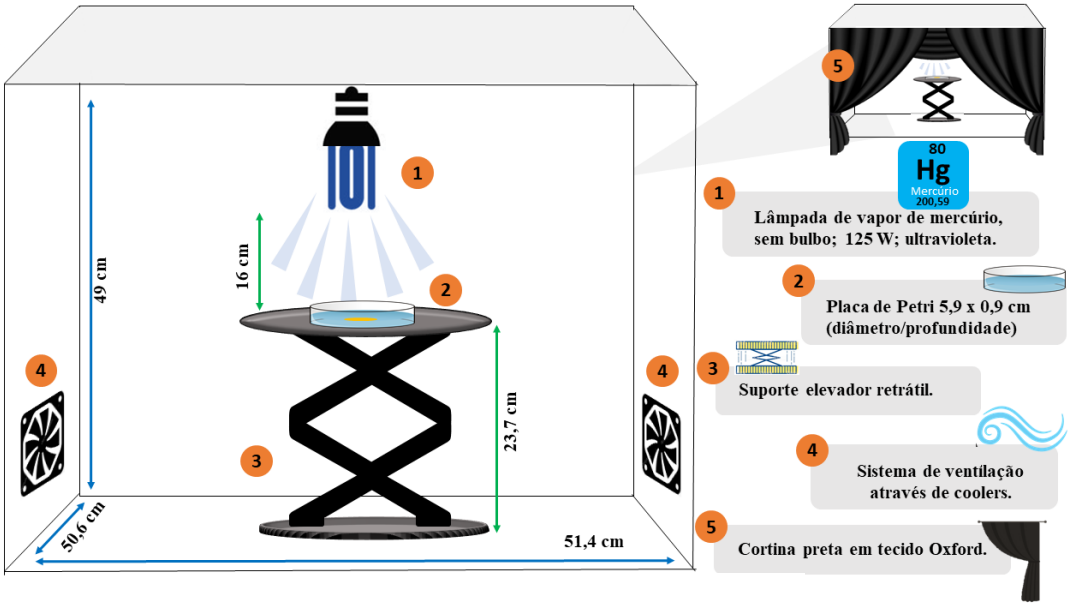
$$Q = \frac{(C_e - C_r).V_c}{m} \qquad \text{(Equação 4.1)}$$

Em que C_e é a concentração da solução estoque, C_r é concentração após a interação, calculada pelo fator de diluição e concentração de leitura. V_c é o volume da solução da TC para os ensaios de interação e m a massa do argilomineral em questão.

4.2.4 Ensaios de fotoestabilidade

Os sólidos carregados com a TC foram espalhados em placas de petri e foram submetidos à irradiação num reator confeccionado em madeira, com lâmpada de vapor de mercúrio (sem bulbo), 125 W UV-C durante 100 h, conforme apresentado na Figura 4.6.

Figura 4.6: Sistema para ensaio de fotoestabilidade da tetraciclina adsorvida nas matrizes inorgânicas no estado sólido a temperatura ambiente por 100h.



Ao final do processo, o sólido irradiado foi caracterizado por análise elementar CHN para acompanhamento do adsorbato após a exposição a luz, a fim de monitorar se houve a mineralização do fármaco presente na matriz dos argilominerais modificados.

Além disso, o sólido carregado e irradiado foi disperso em 50 mL de uma solução de CTAB com concentração cinco vezes superior a capacidade de troca dos argilominerais estudados, a fim de forçar o processo de dessorção das espécies presentes na estrutura dos materiais irradiados. O sobrenadante dessa reação posterior foi analisado por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, afim de elucidar possíveis fotoprodutos gerados após a foto exposição. Os espectros de massa foram obtidos utilizando um espectrômetro de massas Amazon Speed ETD – Bruker, Nebulizer: 27 Psi, Dry gas: 7 L/min Temp: 300°C HV: 4500V ESI+. Os solventes utilizados para as medidas foram solvente A: água, 0,1% ácido fórmico e solvente B: acetonitrila, 0,1% ácido fórmico, Coluna Ascentis C18 250 x 4,6mm; 5µm, Forno a temperatura de 40°C com fluxo de 1,0 ml/min.

4.2.5 Caracterizações no estado sólido

As análises de difratometria de raios - X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho, fluorescência de raios – X (FRX), análise elementar (CHN), potencial de

carga zero e a microscopia eletrônica de varredura (MEV estão descritas no item 3.2.5 do Capítulo 3.

(i) *Área Superficial (BET)*

As medidas de área superficial específica foram medidas a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas em um analisador de área de superfície multiporta ASAP 2420 e porosimetria (Micromeritics Instrument, EUA) usando a equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET) (BRUNAUER, P. H.; EMMETT, E., 1938).

As distribuições de tamanho de poro dos materiais foram medidas a partir das histeses de dessorção de acordo com o método Barrett – Joyner – Halenda (BJH) (BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P., 1951).

(ii) *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS)*

Os espectros de XPS das amostras foram obtidos usando um analisador esférico VSW HA-100 com radiação AlKα (hν = 1486,6 eV). Os espectros de alta resolução das amostras foram obtidos em uma energia de passagem do analisador constante de 44 eV, que produz uma largura total na metade do máximo (FWHM) de 1,6 eV para a linha Au (4f7/2).

(iii) *Análise Termogravimétrica (TG)*

As curvas TG das amostras foram registradas em um instrumento Netzsch STA 449F3. Para a análise de TG, 10 mg das amostras foram transferidas para cadinhos de alumina, que foram então aquecidos a 1000 °C em uma 96 atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL min^{-1} e uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Obtenção do V_2O_5 suportado nos filossilicatos

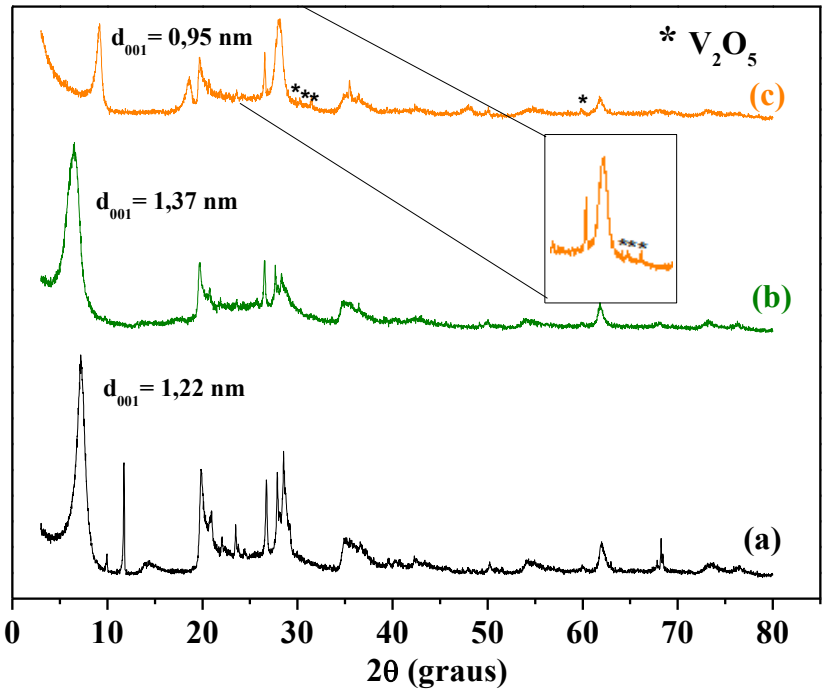
4.3.1.1 Análises estruturais e texturais

Para a obtenção do óxido de vanádio suportado, os sólidos utilizados para o tratamento térmico foram aqueles que tiveram maior incorporação na troca (300% CTC, em todos os casos). Na Bent-Na^+ submetida ao tratamento térmico, Figura 4.7, observou-se que, para a calcinação à 500 °C, o pico referente ao plano 001 da Mt deslocou-se para valores maiores, o que resultou numa diminuição do espaçamento basal, chegando a 0,95 nm.

Outro fato a considerar é o alargamento para o pico principal, indicando uma desorganização na estrutura cristalina do filossilicato (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2006). O aumento da amorficidade do material pode ter sido gerado pela formação, ainda não organizada, do V_2O_5 atribuída à baixa temperatura (GUERRERO-PÉREZ, 2017), visto que a fonte de vanádio para a formação do óxido se encontra principalmente na região interlamelar devido a troca iônica acontecida previamente. Entretanto, neste caso, um perfil mais cristalino foi percebido além de reflexões referentes a formação do óxido em 31,0; 31,5 e 60,0°; aproximadamente.

Levando em consideração que o V_2O_5 se apresenta na forma de camadas hidratadas, estudos constatam que em temperaturas superiores a 350 °C toda água é eliminada da estrutura e a fase ortorrômbica é formada. As reflexões da fase ortorrômbica foram atribuídas através da carta ICDD 00-041-1426 (YAO; OKA; YAMAMOTO, 1992).

Figura 4.7: Difratometria de raios – X para (a) Bent-Na^+ (b) BentV3 e (c) BentV_xO_y.



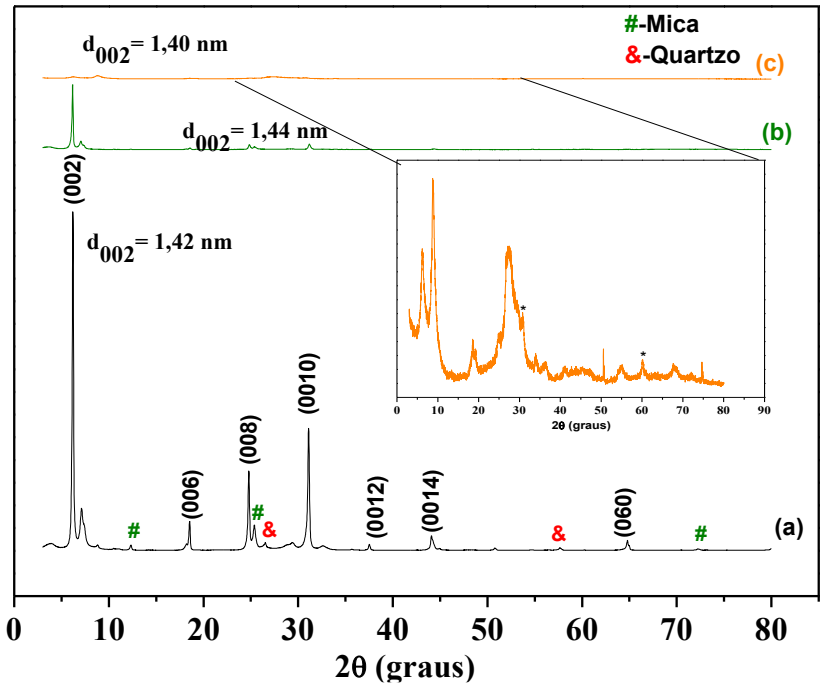
Para a vermiculita, Figura 4.8(a), O primeiro pico mais intenso é característico da vermiculita, representa a reflexão no plano (002), correspondendo a 2θ = 6,21°, que equivale a uma distância interlamelar d de 1,42 nm, que está em concordância com a literatura (RITZ; ZDRÁLKOVÁ; VALÁŠKOVÁ, 2014). Argilominerais podem possuir até quatro "pseudocamadas" de água na região interlamelar, dependendo da distância do espaçamento basal de cada sólido, sendo que para vermiculitas com duas camadas de água, como é o caso

desse material em estudo, a distância interlamelar é por volta de 1,4 a 1,5 nm (BERGAYA, F.; LAGALY, 2013a). Os picos em 2θ igual a 18,6°; 24,9°; 31,3°; 37,6° e 44,3° foram indexados, respectivamente, aos planos 006 (d = 0,477 nm), 008 (d = 0,357 nm), 010 (d = 0,287 nm), 0012 (d = 0,239 nm) e 0014 (d = 0,203 nm) em acordo com a carta ICDD 00-016-0613.

A distinção entre dioctaédrico e trioctaédrico nos argilominerais pode ser feita através da reflexão do plano (060), uma vez que a dimensão de *b* na célula unitária é sensível ao tamanho dos possíveis cátions que estão no sítio da camada octaédrica (MOORE,1997). Para valores de **d** (060) entre 0,149 e 0,151 nm, o argilomineral apresenta estrutura dioctaédrica e para valores entre 0,151 e 0,153 nm apresenta estrutura trioctaédrica (MOORE,1997 e VELDE, 1992). Levando em conta estes dados, a vermiculita estudada foi do tipo dioctaédrica, pois o valor para a distância interplanar **d** para o plano (060) foi de 0,143 nm, além de apresentar coerência com os dados da análise química. A presença de contaminantes nesse material, como quartzo (MARCOS; ARANGO; RODRIGUEZ, 2009) e mica (HARRAZ; HAMDY, 2010), é frequente, uma vez que se trata de material natural.

Para a vermiculita submetida ao tratamento térmico após a troca com íons de vanádio, Figura 4.8(c), foi observado que na calcinação a 500 °C o espaçamento não sofreu deslocamento considerável, passando para 1,40 nm. É possível perceber que há uma diminuição considerável na intensidade do pico principal, apresentando na temperatura maior um perfil alargado e ligeiramente amorfo (KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, 2006). A amorficidade pode ser atribuída a formação do V_2O_5 que possivelmente deslaminou as folhas da vermiculita, podendo as espécies de vanádio ter adentrado a região interlamelar ou ter interagido com a superfície de borda da vermiculita, através de ligações de hidrogênio com OH dos grupos silanol (SANTOS *et al.*, 2015). Isso seria possível, tendo em vista que as espécies de vanádio postas em contato para o processo de troca iônica se encontravam na forma de íons oxigenados. Para a vermiculita, as reflexões referentes a presença do pentóxido de vanádio também apareceram em 31,5 e 60,0°, referentes aos planos (400) e (701) da fase ortorrômbica.

Figura 4.8: Difratometria de raios – X para (a) Verm (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y.



Para maiores confirmações de fase, o precursor de vanádio (sulfato de vanadila) foi submetido a tratamento térmico nas mesmas condições dos argilominerais trocados com espécies de vanádio e a fase ortorrômbica do V_2O_5 foi obtida, sem fases secundárias. Tal fato se torna um indicativo da presença do V_2O_5 suportado nas matrizes dos argilominerais. A fase obtida, com a indexação da carta ICDD 00-041-1426, encontra-se no **ANEXO I**. Sabendo disso, os picos referentes a estrutura do pentóxido de vanádio constatados nos difratogramas da Bent-Na^+ modificadas podem ser atribuídos aos planos (301) em 31,0°, (400) 31,5°, (701) em 60,0° para o sistema ortorrômbico.

A área superficial especifica (S_{BET}) foi determinada a partir de dados isotérmicos no alcance P/P_0 0,0 – 0,5. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 mostram uma etapa de condensação capilar acentuada em alta pressão relativa e se apresentam como isoterma do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 2014).

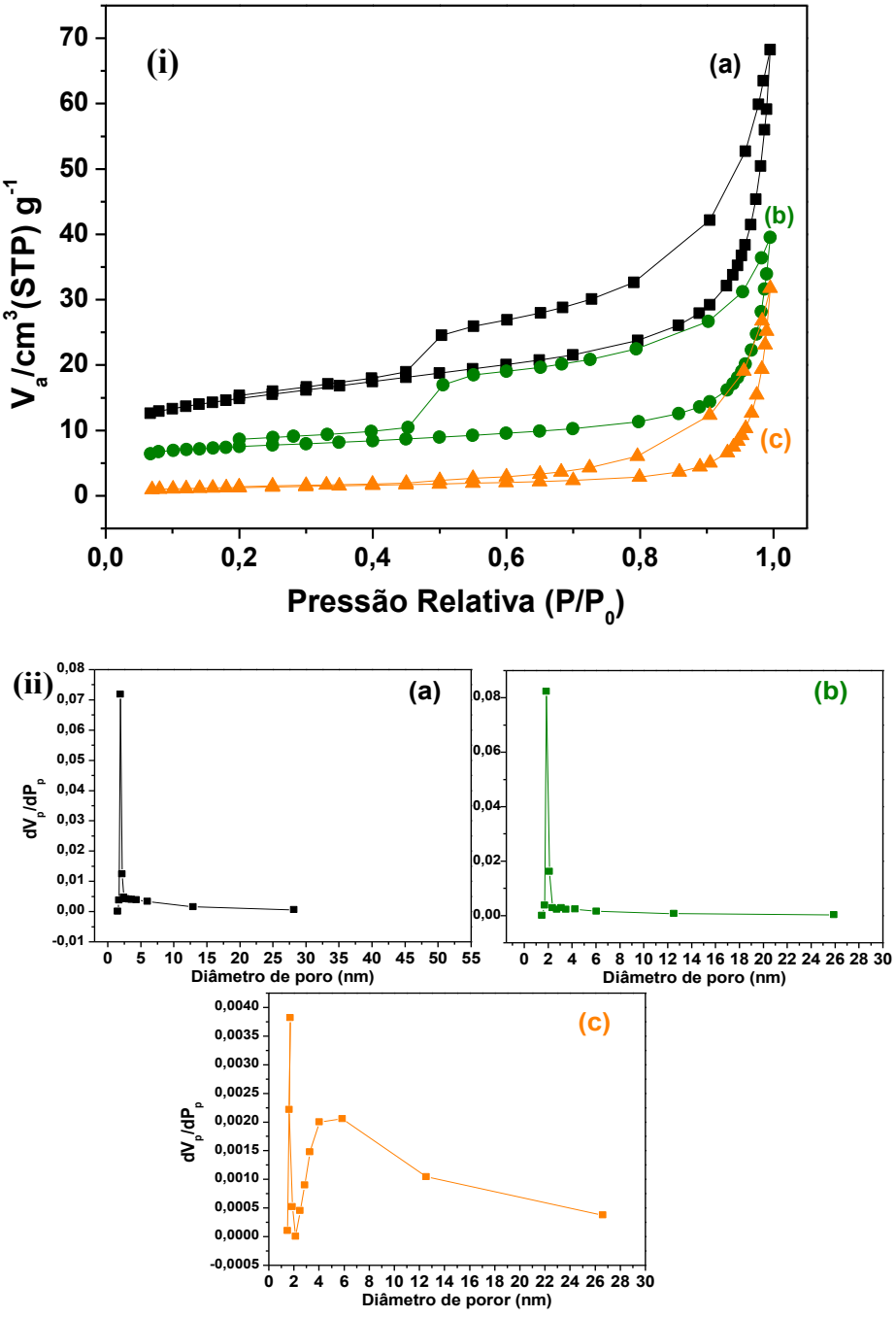
Os resultados das medidas de área apontam uma diminuição da área superficial ao longo do processo (troca e calcinação), tanto para Bent-Na^+ quanto para Verm. Os dados estão resumidos na Tabela 4.4. Um comportamento semelhante ocorreu em um estudo com silicato lamelar sintético modificado com óxido de vanádio (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017).

Tabela 4.4: Área superficial para os argilominerais *in natura*, trocados com íons vanadila e após o tratamento térmico para obtenção do óxido de vanádio.

Amostra	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Diâmetro de Poro (nm)
Bent-Na^+	52	2,03
BentV3	26	1,95
$BentV_xO_y$	5	1,82 7,50
Verm	16	1,80
VermV3	12	2,04
$VermV_xO_y$	3	1,43 9,56

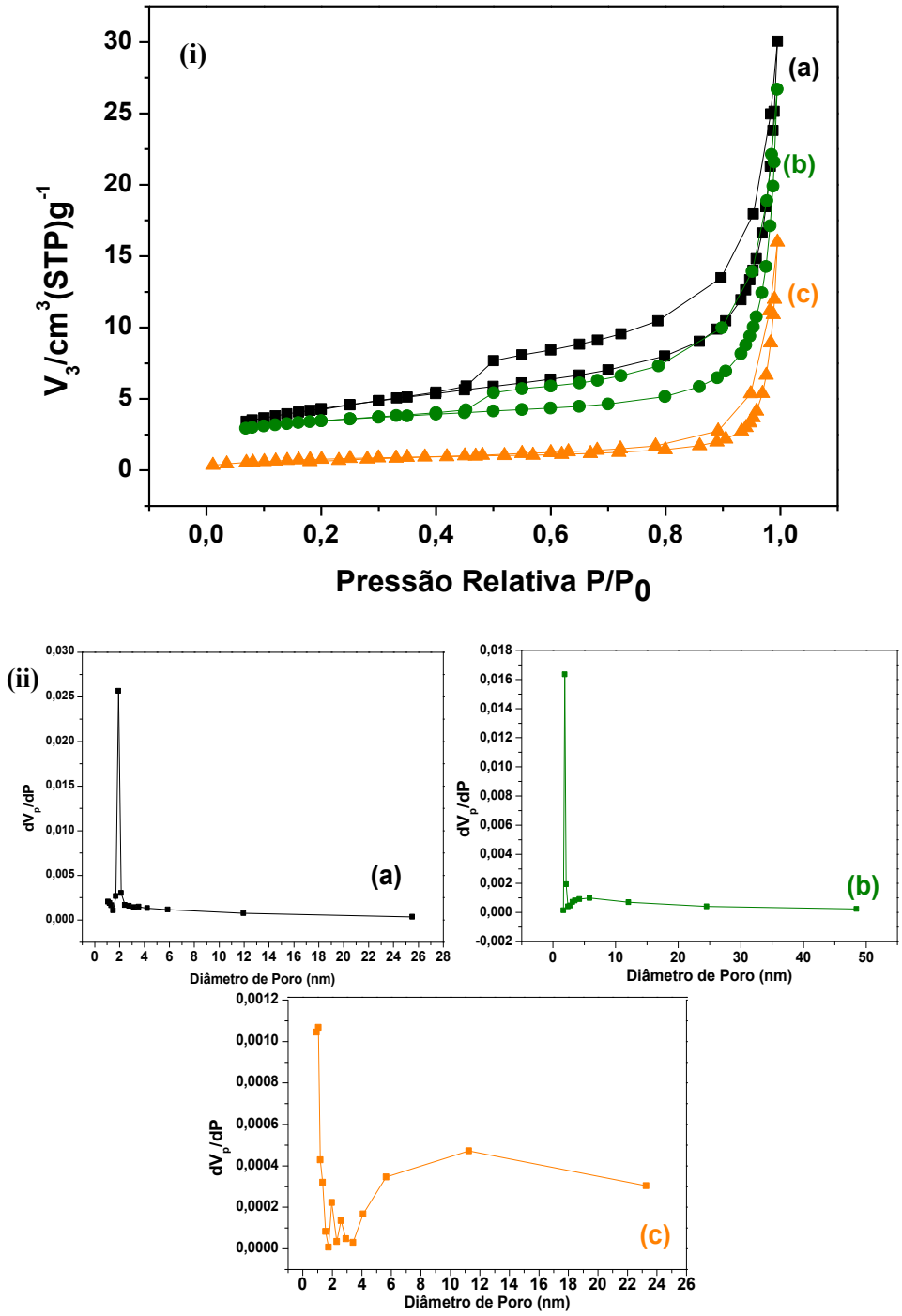
Para a bentonita, Figura 4.9(i), a área superficial passou de 52 $m^2 g^{-1}$ em Bent-Na^+, 26 $m^2 g^{-1}$ em BentV3 após a troca. Após o tratamento térmico a área superficial foi de 5 $m^2 g^{-1}$ em $BentV_xO_y$. A distribuição de poros obtidos pelo método BJH, Figura 4.9(ii), mostra microporos com diâmetro de 2,03 e 1,95 nm para Bent-Na^+ e BentV3. Para $BentV_xO_y$, observa-se uma região microporosa e em torno de 1,82 e uma região de mesoporos em torno de 7,50 nm.

Figura 4.9: Isotermas de adsorção/dessorção N_2 em (i) e diâmetro de poro em (ii) para (a) Bent-Na^+, (b) BentV3 e (c) BentV_xO_y.



Para a vermiculita, Figura 4.10(i), a área superficial passou de 16 m^2 g^{-1} em Verm 12 m^2 g^{-1} em VermV3 após a troca. Após o tratamento térmico a área superficial foi de 3 m^2 g^{-1} em BentV_xO_y. A distribuição de poros obtidos pelo método BJH, Figura 4.10(ii), mostra microporos com diâmetro de 1,80 e 2,04 nm para Verm e VermV3, respectivamente. Para VermV_xO_y, observa-se uma região microporosa e em torno de 1,43 e uma região de mesoporos em torno de 9,56 nm.

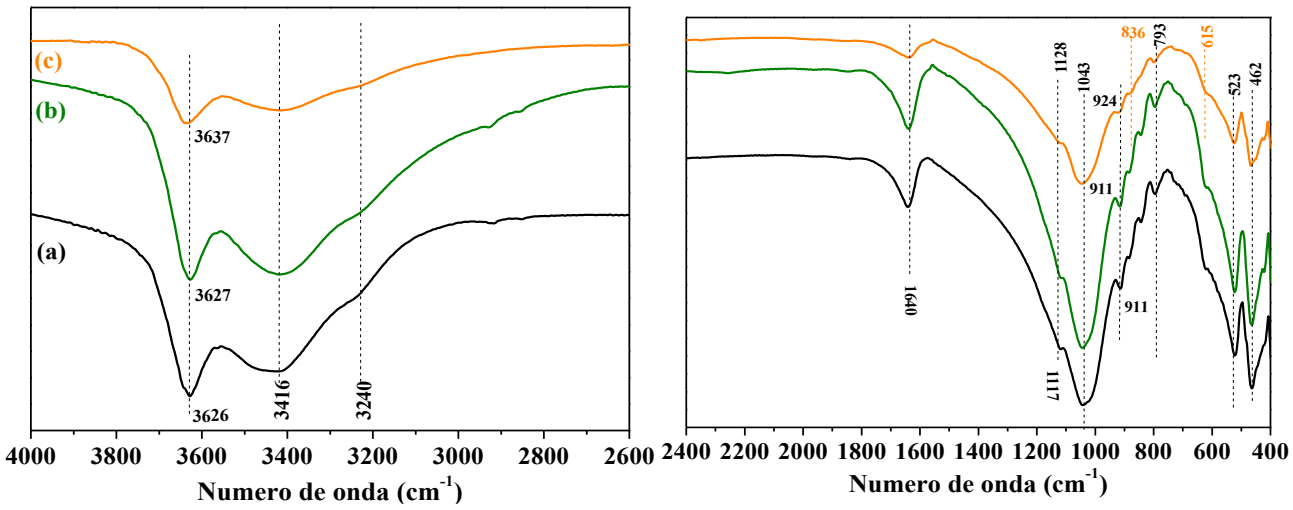
Figura 4.10: Isotermas de adsorção/dessorção N_2 em (i) e diâmetro de poro em (ii) para (a) Verm, (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y.



4.3.1.2 Análises espectroscópicas

Para os espectros de infravermelho foram observadas sutis modificações com a troca e calcinação das amostras dos filossilicatos com vanádio, Figura 4.11 e 4.12.

Figura 4.11: Espectros na região do infravermelho para (a) Bent-Na^+, (b) BentV3 e (c) $BentV_xO_y$.

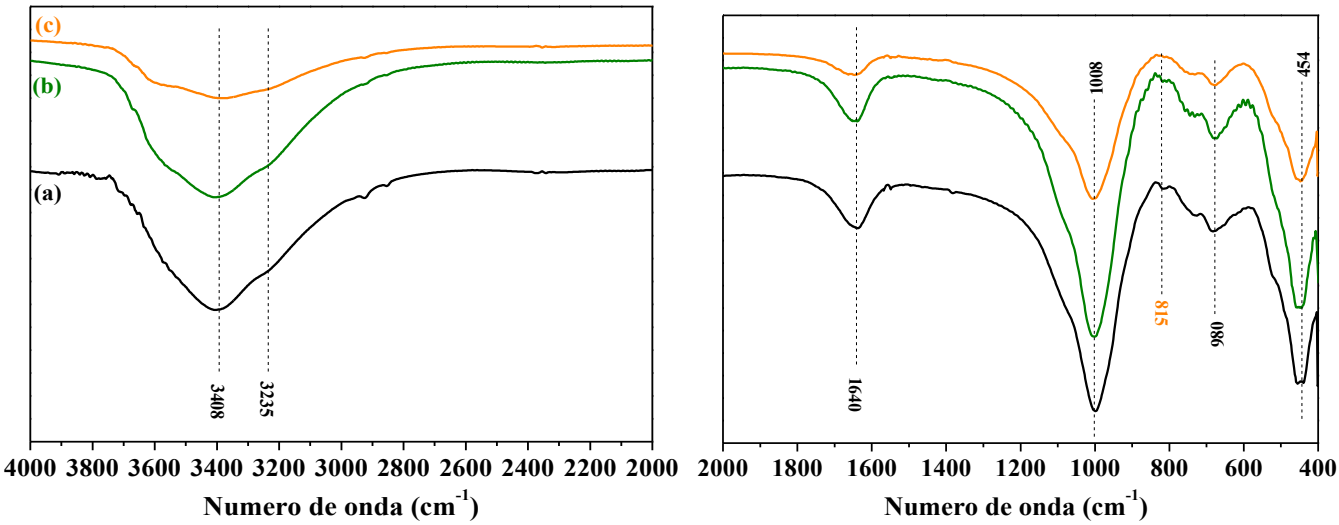


Os espectros para as amostras da Bent-Na^+ trocada com íons de vanádio e calcinadas apresentaram bandas características da matriz inorgânica. Após a calcinação observou-se que as vibrações referentes ao estiramento de OH estruturais (Al–OH e Mg–OH) sofreram deslocamento, passando de 3626 cm^{-1} para 3637 cm^{-1} o que aponta o fortalecimento da ligação nesses grupos OH estruturais (GÜNISTER *et al.*, 2007). Tal fato pode ser justificado pela desidratação do argilomineral após o tratamento térmico (FÖLDVÁRI, 2011). Em 3416 cm^{-1} relacionadas a estiramento de OH da água e Si-OH (GÜNISTER et al., 2007), tendo a deformação angular da ligação OH ocorrido em 1640 cm^{-1} (JOSHI et al., 2009).

As bandas em 1117 cm^{-1} e 1043 foram atribuídas às vibrações de estiramentos antissimétrico e simétrico de Si–O–Si e Si–O–Al, respectivamente. As bandas em 911 cm^{-1} e 835/842 cm^{-1} referem-se ao estiramento de OH em Al_2OH e AlMgOH da camada octaédrica do argilomineral, refletindo assim a substituição parcial de Al^{3+} por Mg^{2+} (MADEJOVÁ et al., 1998) confirmando a presença de Mt e em consonância com os dados de DRX. Em 462 cm^{-1}, as bandas foram atribuídas à deformação de Si–O e Al–O–Si (MADEJOVÁ *et al.*, 1998).

A indicação da presença de espécies de vanádio, íon vanadila ou o próprio óxido, é notável no aparecimento de bandas entre 833 cm^{-1} e 605 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações V-O-V (ZHEN et al., 2015), cuja banda em 833 cm^{-1} deve estar provavelmente sobreposta as vibrações referentes a estrutura da Mt.

Figura 4.12: Espectros na região do infravermelho para (a) Verm, (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y.



Para a vermiculita e seus derivados, os espectros apresentaram uma banda larga em torno de 3408 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H da água e em 1640 cm^{-1} associada à deformação da ligação O-H da água (RITZ et al., 2014). A banda intensa em 1008 cm^{-1} foi devido ao modo vibracional de estiramento do grupo Si-O, característico desse material (CHMIELARZ et al., 2010). A banda em 680 cm^{-1} e a banda intensa em 454 cm^{-1} foram relacionadas, respectivamente, às deformações angulares de grupos Al-O-Si e Si-O-Si, presentes na vermiculita, (CHMIELARZ et al., 2010). A indicação da presença de espécies de vanádio, sendo íon vanadila ou o próprio óxido, é notável no aparecimento de bandas entre 815 cm^{-1} estiramento de ligações V-O-V (ZHEN et al., 2015).

Diante da obtenção de sólidos coloridos, sendo as espécies trocadas de cor verde e as espécies que passaram por tratamento térmico de cor amarela, tais materiais foram analisados por medidas de UV-Vis por reflectância difusa. Foram observados aumentos na absorbância nas amostras modificadas em relação as iniciais e alteração nos valores de *band-gap,* cujos resultados estão nas Figuras 4.13a/4.14a e Figura 4.13b/4.14b.

Figura 4.13a: Espectrofotometria por reflectância difusa ultravioleta-visível para a bentonita pura (a), trocada com V^{3+} (b), com V_2O_5 suportado (c) e fase pura do V_2O_5 (d).

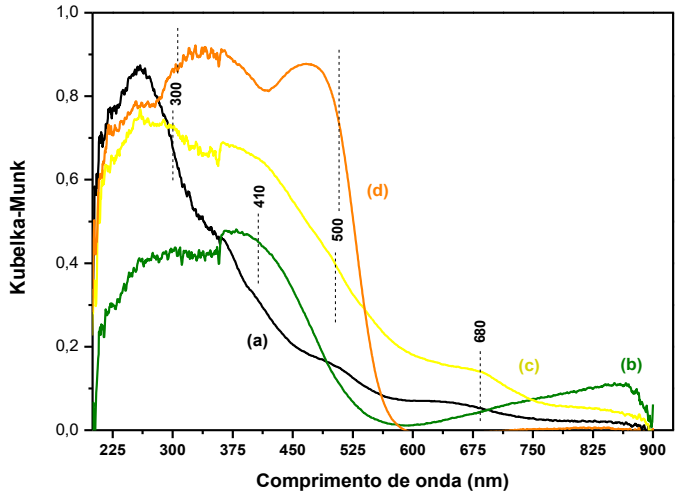


Figura 4.13b: Energia do gap para o (a) V_2O_5 suportado na benotina e (b) fase pura.

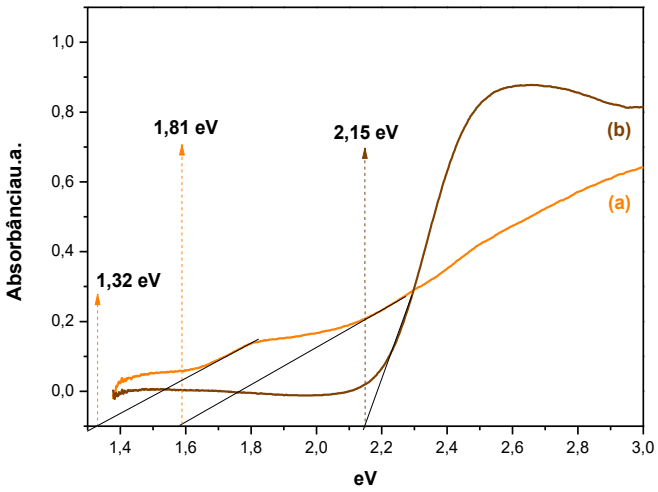


Figura 4.14a: Eespectrofotometria por reflectância difusa ultravioleta-visível para a vermiculita pura (a2), trocada com V^{3+} (b2), com V_2O_5 suportado (c2) e fase pura do V_2O_5 (d).

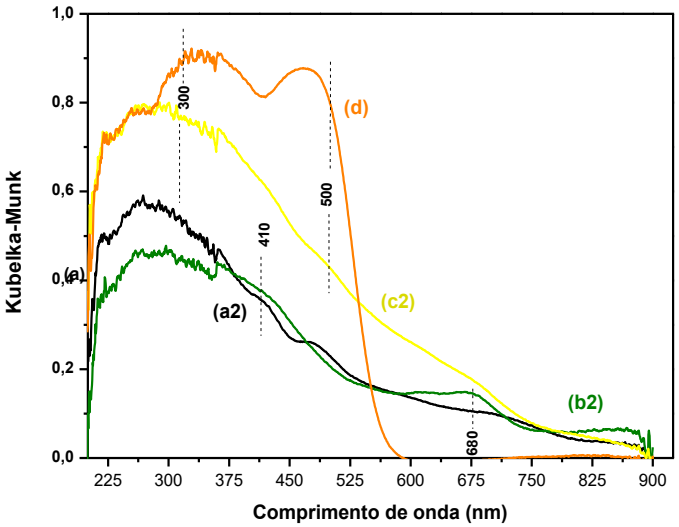
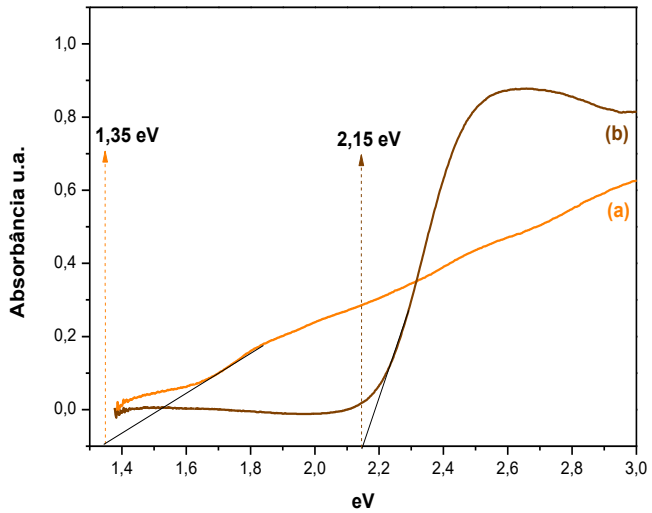


Figura 4.14b: Energia do gap para o (a) V_2O_5 suportado na vermiculita e (b) fase pura.



Uma banda espessa entre 300 – 500 nm e uma banda menor em 680 nm indicam a presença do óxido de vanádio (V_2O_5), fato observado nos materiais suportados (c) que corroboram com o espectro do óxido puro (d). Para os materiais trocados (b), foi observada uma absorção entre 500-800 nm que indicam a presença típicas transições d-d de espécies de V (IV). A alta absorção entre 225-300 nm podem ser atribuídas a transferência de carga entre o oxigênio e o V (IV) (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017), podendo justificar uma interação com a superfície dos argilominerais, já citado anteriormente. Contudo, uma forte absorção em 410 nm pode indicar a presença de espécies de V^{3+}, concordante com a cor verde presente nos materiais trocados e ausente no espectro do óxido puro (MAGDAS et al., 2015).

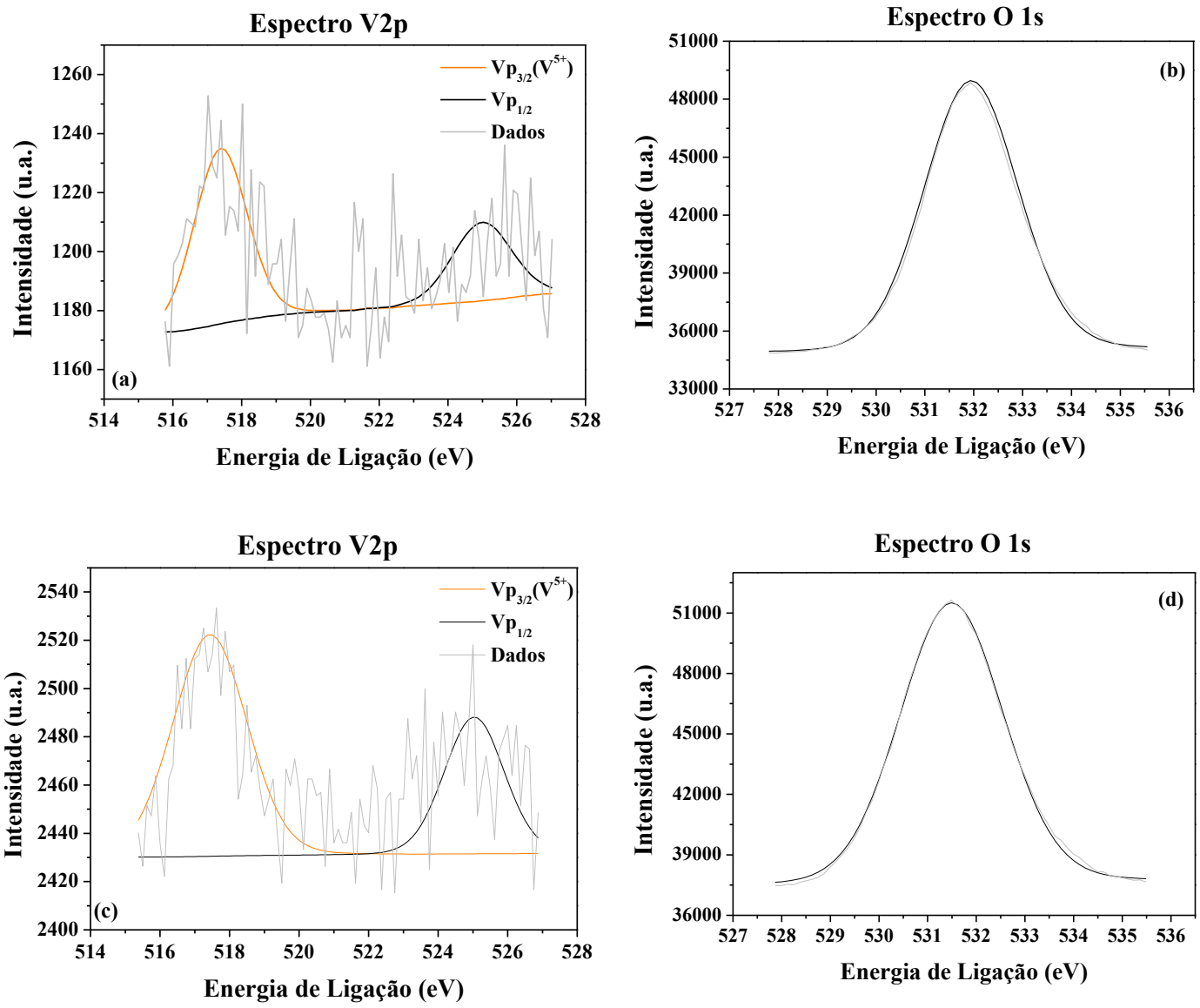
O valor do *gap* para o óxido puro foi de 2,15 eV, próximo aos valores de *gap* citados na literatura para nanopartículas deste óxido, que são entre 2,20 à 2,41 (CHAN; PUNG; SREEKANTAN, 2014) (JAYARAJ *et al.*, 2018)(JALALY; GOTOR; SAYAGUÉS, 2018). Foi possível observar que, para o óxido suportado houve uma redução no valor de *band-gap*, 1,81 e 1,35 eV para a bentonita e a vermiculita como suporte, respectivamente. A redução do gap pode trazer benefícios no uso desses novos catalisadores para processos fotocatalíticos. Além disso, no caso da bentonita, valores secundários foram observados, o que pode sugerir a presença de níveis intermediários no interior do *gap*.

Mais informações sobre a formação do óxido de vanádio foram observadas nos espectros de XPS, que estão apresentados na Figura 4.15. O espectro de alta resolução do vanádio de V2p, tanto para BentV_xO_y (Figura 4.15a) quanto para a VermV_xO_y (Figura 4.15b) apresenta dois picos característicos de $V2p_{1/2}$ (524,9 eV) e $V2p_{3/2}$ ($V_{2p3/2}$= 517,1 eV), nesse sentido, a energia de ligação de $V2p_{3/2}$ é atribuída a presença de V^{5+} (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017). Não se observa nesses espectros a presença de outras espécies de vanádio.

Tais dados corroboram com as técnicas anteriores, como por exemplo a presença de picos característicos somente da fase V_2O_5 no DRX, bem como a absorção no espectros de UV-vis, asseverando, assim, a formação da fase desejada. A variação de energia observada para os espectros de alta resolução de vanádio nas amostras foi de ΔE^{5+}= 7,8 eV, tal valor é condizente para espécies de V_2O_5 ancorados em matrizes de silicatos (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017).

Os valores de energia de ligação para o O_{1s} aparecem em torno de 531,9 e 531,4 eV para a matriz de BentV_xO_y (Figura 4.15c) e VermV_xO_y (Figura 4.15d), respectivamente, e são referente ao oxigênio estrutural na ligação Si-O dos silicatos (SOBOL; CHASTAIN, 1979)(TIRELI; GUIMARÃES, 2014), considerando um único pico para o oxigênio, observado nos espectros dos materiais, sugere-se que a formação da fase V_2O_5 possa estar ancorada na superfície da Mt, ou seja, um novo ambiente químico Si-O-V, como mostra a Figura 4.16. A energia de ligação obtida na análise XPS foi corrigida para carregamento de amostra referenciando C_{1s} a 284,8 eV.

Figura 4.15: Espectros XPS de alta resolução para (a)/(b) BentV_xO_y e (c)/(d) VermV_xO_y.



4.3.1.3 Análise Térmica

Avaliando os dados de TG para a Bent e BentV3 que estão na Figura 4.16, observa-se as três perdas de massa características desse argilomineral, apresentados respectivamente a seguir. A primeira etapa foi atribuída a água adsorvida em 25 – 182 °C e 23 – 300 ºC, a segunda perda associada a água coordenadas aos íons interlamelares em 182 – 529 °C e 300 – 541 °C e o terceiro evento em 529 -992 °C e 541 – 990 °C atribuídas a desidroxilação de grupos OH nas bordas da camada do filossilicato (FÖLDVÁRI, 2011).

Para BentV_xO_y somente dois eventos se apresentaram. O primeiro evento em 24 – 486 °C que pode ser atribuído a água fisicamente adsorvida e o segundo evento em 486 – 988 °C

atribuída a desidroxilação de grupos OH nas bordas da camada do filossilicato. Os dados de perda de massa estão reunidos na Tabela 4.5.

Figura 4.16: Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) para a (a) Bent-Na^+, (b) BentV3 e (c) BentV_xO_y.

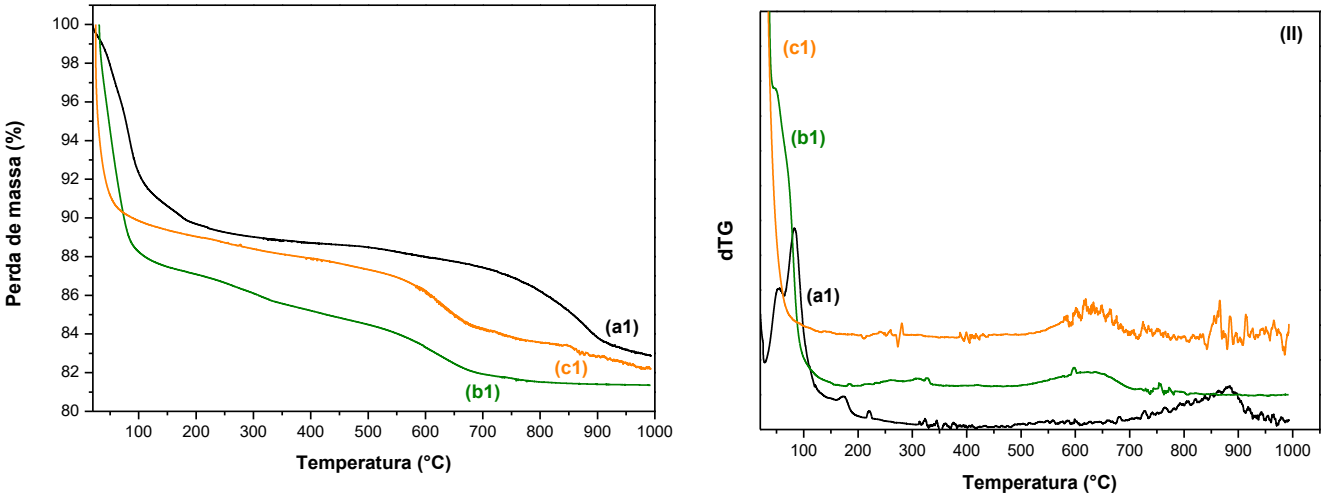


Tabela 4.5: Dados de perda de massa para a bentonita *in natura*, trocada com íons vanadila e com a presença do V_2O_5.

Amostra	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)
Bent	I	10,1	25 – 182
	II	1,5	182 – 529
	III	5,45	529 – 992
BentV3	I	13,9	23 – 300
	II	1,9	300 – 541
	III	2,8	541 – 990
BentV_xO_y	I	12,6	24 – 486
	II	5,2	486 – 988

Para a vermiculita, conforme dados da Figura 4.18, a curva TG apresentou três perdas de massa, sendo a primeira referente à desidratação de água fisicamente adsorvida na superfície desse material através de ligações de hidrogênio na faixa de temperatura entre 21 – 185 ºC (BALEK; POYATO, 2007). A segunda etapa de perda de massa ocorreu no intervalo entre 185 – 730 °C que pode ser atribuída à água interlamelar coordenada com os cátions presentes naquela região e a terceira perda em 730 – 993 °C e à condensação de grupos silanóis (BALEK; POYATO, 2007). Para VermV3 três perdas de massa são notadas a primeira no intervalo de 23 – 181 °C associada a água fisissorvida, a segunda em 181 – 788 °C atribuída a água interlamelar coordenada ao íon vanadila e a terceira perda em 788 – 991 °C à condensação de grupos silanóis.

Para amostra VermV_xO_y, Figura 4.17, somente duas perdas de massa, tal fato se justifica devido ao tratamento térmico. A primeira perda de massa é observada em em 21 – 562 °C associada a água fisissorvida e a água interlamelar remanescente, enquanto que a segunda perda em 562 – 993 °C atribuídas à condensação de grupos silanóis.

Figura 4.17: Curvas termograviméticas (TG) e derivadas (DTG) para a (a) Verm, (b) VermV3 e (c) VermV_xO_y.

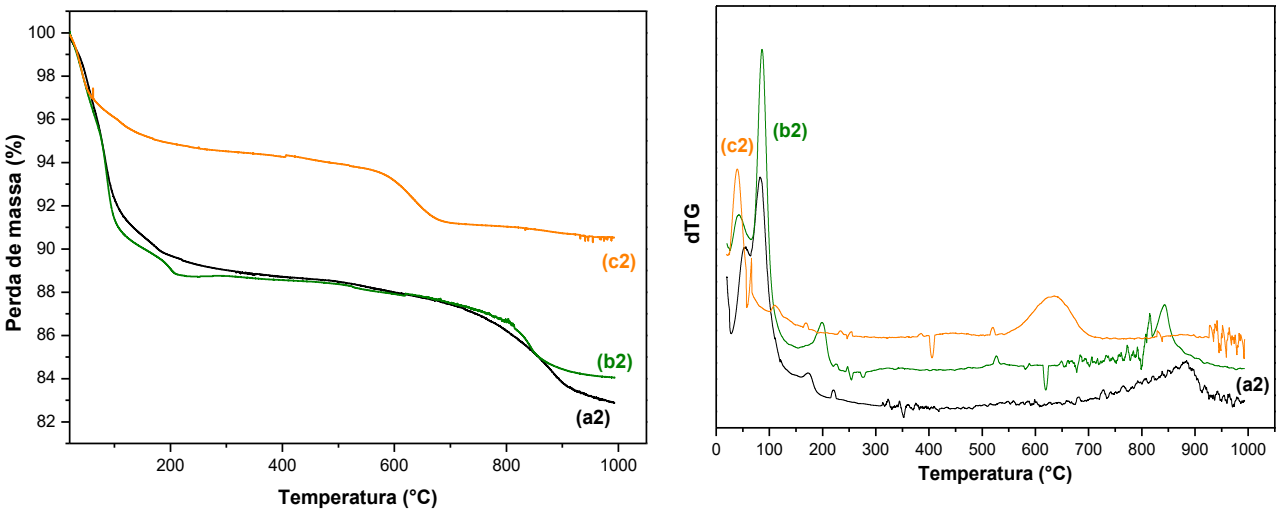


Tabela 4.6: Dados de perda de massa para a vermiculita *in natura*, trocada com íons vanadila e com a presença do V_2O_5.

Amostra	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)
Verm	I	10,6	21 – 185
	II	2,2	185 – 730
	III	3,6	730 – 993
VermV3	I	10,5	23 – 181
	II	2,6	181 – 788
	III	3,2	788 – 991
VermV_xO_y	I	6,3	21 – 562
	II	3,2	562 – 993

4.3.1.4 Análises morfológicas de MEV e EDX

As morfologias das amostras de bentonita e vermiculita após a obtenção do óxido foram examinadas por MEV estão nas Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente. Os filossilicatos apresentaram uma morfologia típica de flocos e placas mesmo após modificação com o óxido de vanádio.

Os espectros de EDX, Figura 4.18(a) e Figura 4.19(a), e o mapeamento dos elementos, Figura 4.18(b) e 4.19(b) depois do processo de obtenção do V_2O_5, mostraram a presença dos principais elementos dos filossilicatos (Si, Al, Mg, O) acrescido da presença do vanádio (V). Ademais, foi possível notar uma distribuição uniforme do V em toda a superfície dos materiais em questão.

Figura 4.18: (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro EDS, em (b) mapeamento dos elementos para BentV_xO_y.

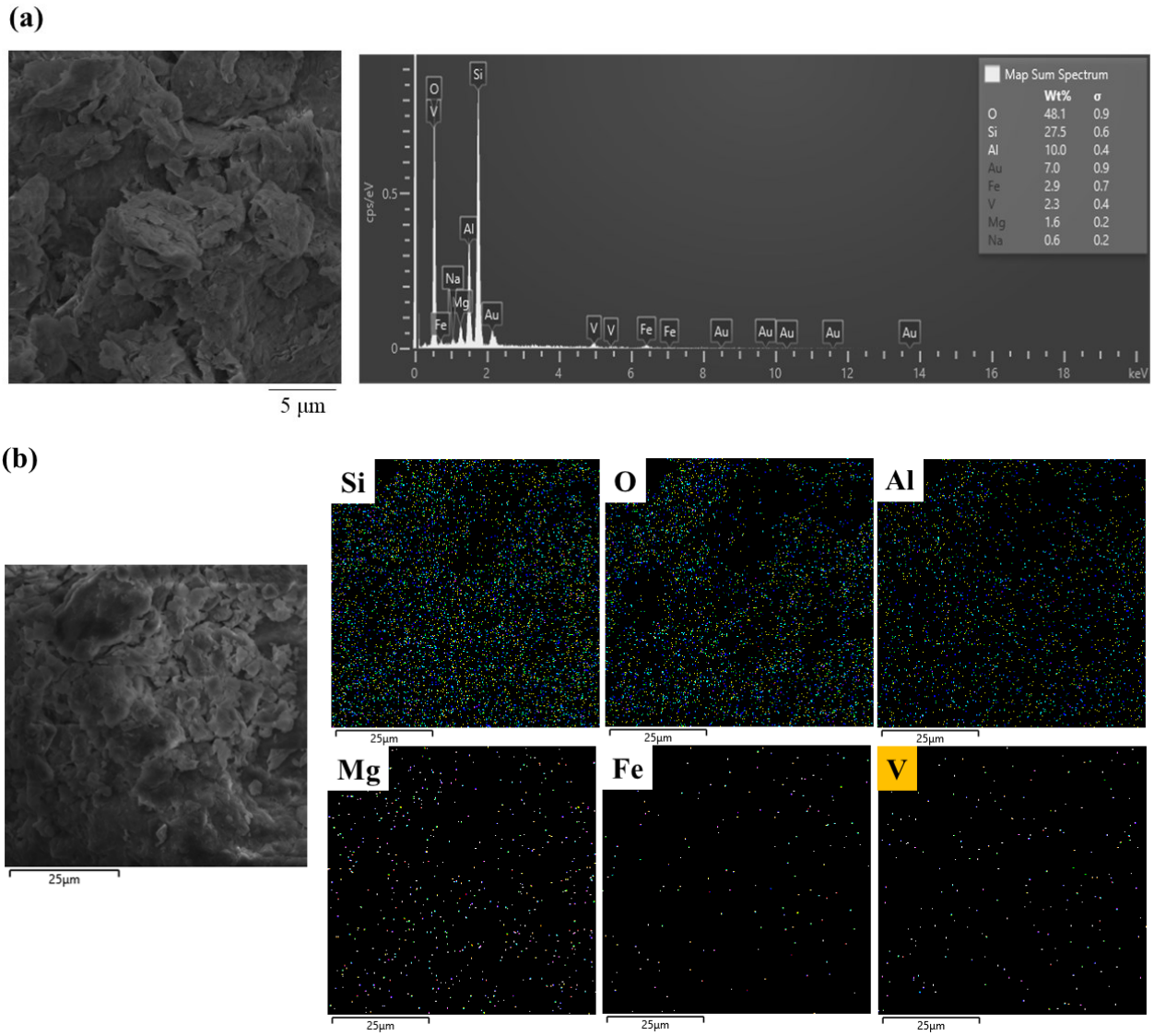
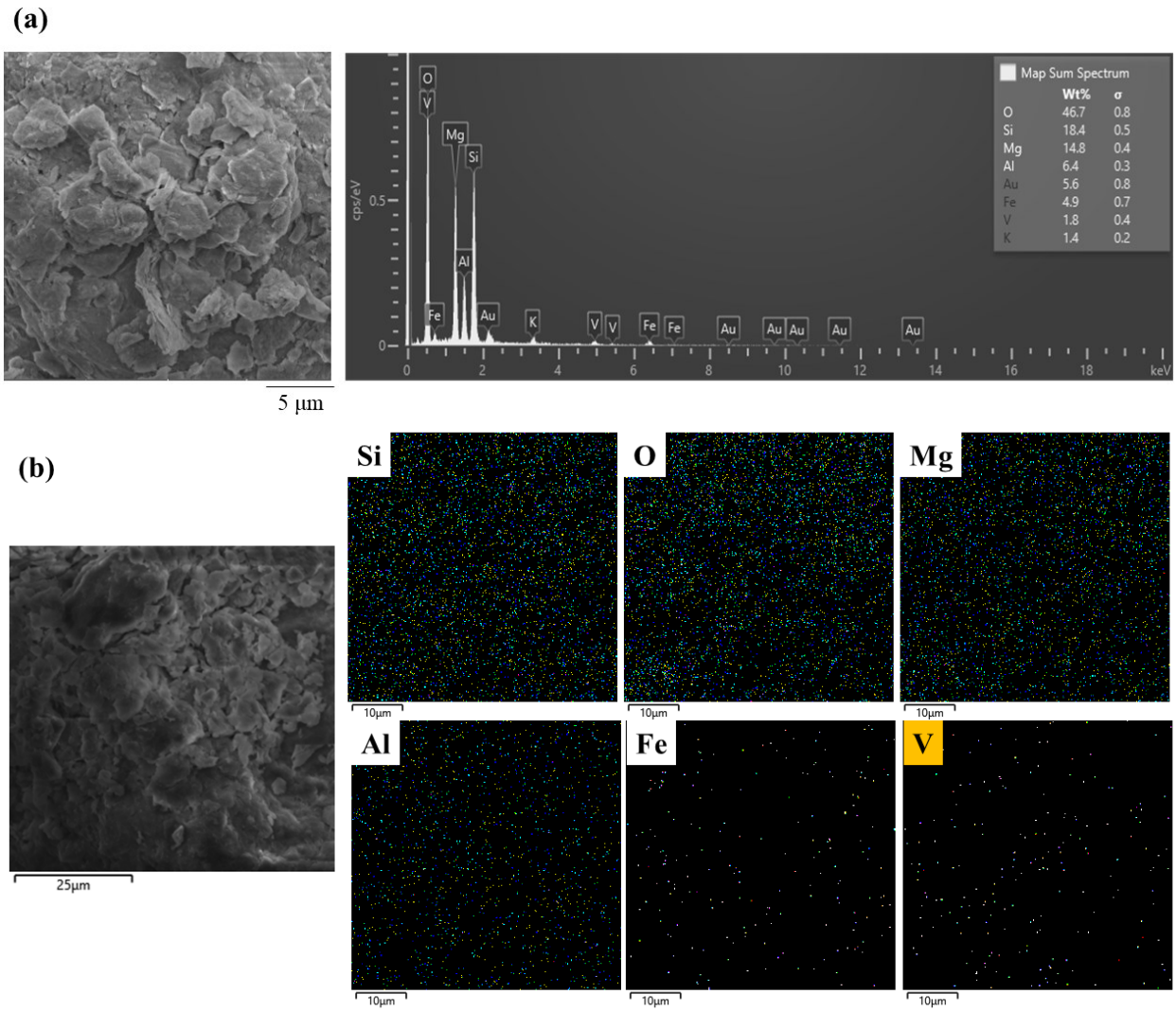


Figura 4.19: (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro EDS, em (b) mapeamento dos elementos para VermV_xO_y.



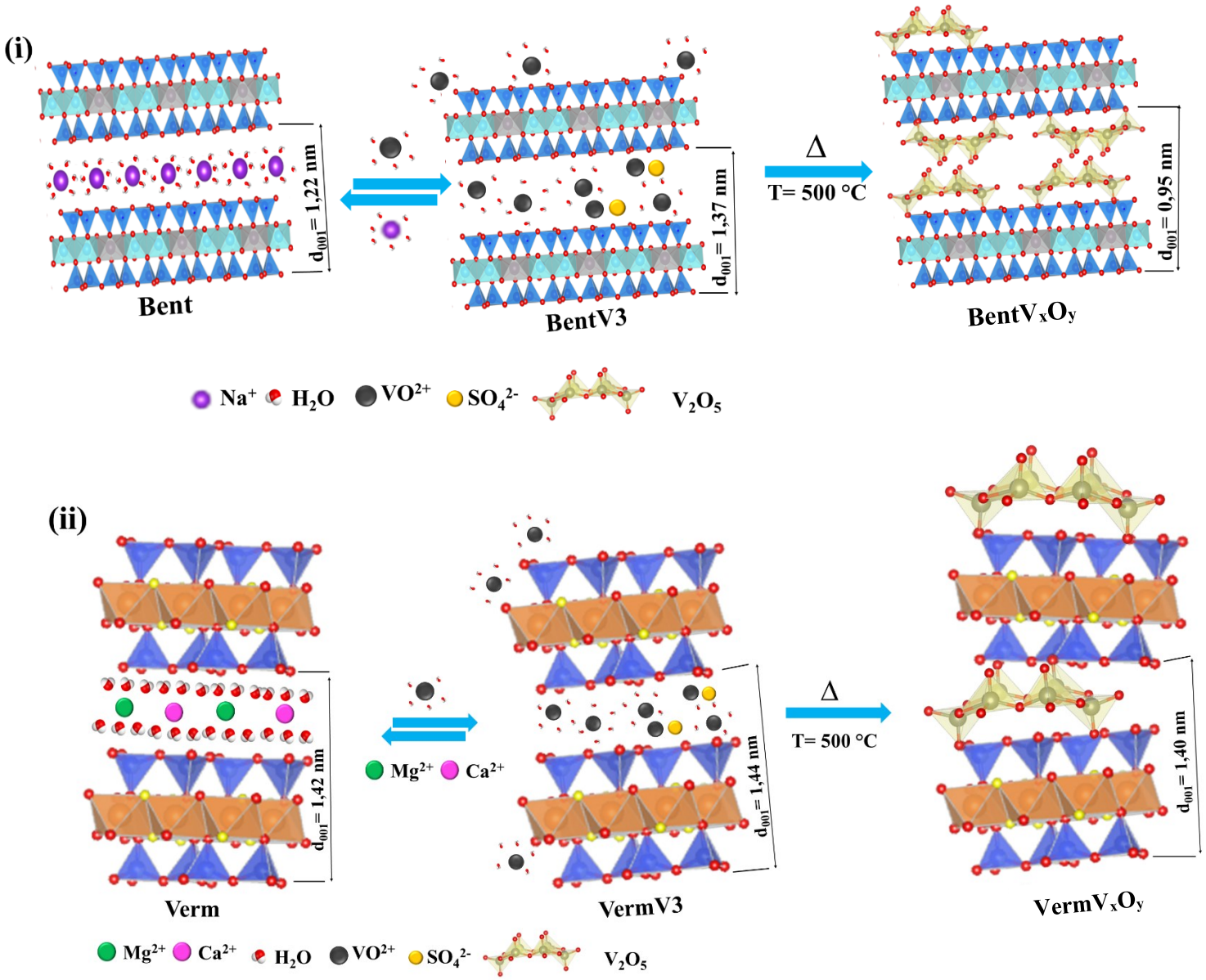
4.3.1.5 Proposta de mecanismo de interação

Considerando os dados dos difratogramas de raios – X no que se refere ao aumento do espaçamento basal após o processo de troca com íons vanadila, bem como a verificação da presença de íons sódio na solução sobrenadante posterior a troca por ICP-OES (**Capítulo 3**), é claro que o mecanismo de interação marjoritário foi a troca iônica para BentV3. Diante disso, é provável que em BentV_xO_y, o óxido formado pode ter ancorado neste filossilicato tanto na região interlamelar quanto por toda a superfície. A redução da cristalinidade no pico principal em d_{001} (**Subitem 4.3.1.1**) indica a desorganização a longo alcance pela perturbação após a modificação, em virtude da obstrução da superfície pelo óxido formado, podendo justificar a redução considerável da área superficial que passou de 52 para 5 m^2 g^{-1} (**Subitem 4.3.1.1**). Comportamento semelhante foi observado em um estudo cujo objetivo era modificação de um

silicato lamelar sintético com óxido de vanádio, através da troca prévia e posterior tratamento térmico (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017). O esquema representando a obtenção de BentVOx está apresentado na Figura 4.20(i).

Em VermV_xO_y não se percebe deslocamento na difração de raios – X o que leva a crer que a interação marjoritária dos íons vanadila no processo foi na região de borda e na superfície do filossilicato. Diante disso, após o tratamento térmico, é provável que a o óxido tenha sido formado na região de borda e na superfície do material, corroborando com a análise textural (**Subitem 4.3.1.1**) que apontou uma menor área superficial ao final do processo. O mecanismo para formação de VermV_xO_y é apresentado na Figura 4.20(ii).

Figura 4.20: Mecanismo para a obtenção de (i) BentV_xO_y e (ii) VermV_xO_y.



4.3.2 Adsorção da tetraciclina e ensaios de fotoestabilidade

Após o processo de adsorção durante 24 h sob proteção de luz, a incorporação da TC foi de 165,70 e 43,94 mg g^{-1} para Bent-Na^+ e BentV_xO_y, respectivamente. Para Verm, a incorporação foi de 30,40 mg g^{-1} e para VermV_xO_y 76,40 mg g^{-1}. Nesse sentido, enquanto que para a bentonita a modificação desfavoreceu o processo de adsorção do fármaco, a vermiculita apresentou comportamento contrário, ou seja, maior capacidade de adsorção após a modificação com o óxido.

De fato, levando em consideração que, para a vermiculita, os dados de DRX indicam que o ancoramento do V_2O_5 aconteceu principalmente na região de borda, possivelmente, a superfície do óxido ficou mais exposta do que na bentonita. No caso da bentonita, o deslocamento, bem como alargamento de d_{001}, sugere a presença do óxido majoritariamente na região interlamelar, como já citado.

Após os ensaios de fotoestabilidade, a possível eficiência de degradação foi maior na vermiculita modificada com o óxido de vanádio, com degradação de 94,8% seguida da bentonita também modificada, 89,5%. Valendo salientar que para ambos os filossilicatos a maior capacidade de degradação em termos percentuais foi da matriz modificada em detrimento do sólido de partida, que foi de 71,1 e 42,1% para a vermiculita e bentonita *in natura*, respectivamente. Todos os dados estão resumidos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: TC adsorvida e remanescente nas matrizes inorgânicas antes e depois da irradiação.

Amostras	TC adsorvida antes da exposição a luz (mg g^{-1})	TC remanescente após a exposição a luz (mg g^{-1})	% possivelmente degradada
Bent-Na^+	165,70	95,98*	42,1%
BentV_xO_y	30,40	3,17*	89,5%
Verm	43,94	12,69*	71,1%
VermV_xO_y	76,40	3,96*	94,8%

*Determinação por análise elementar CHN nos sólidos carregados com a TC após a irradiação por 100h.

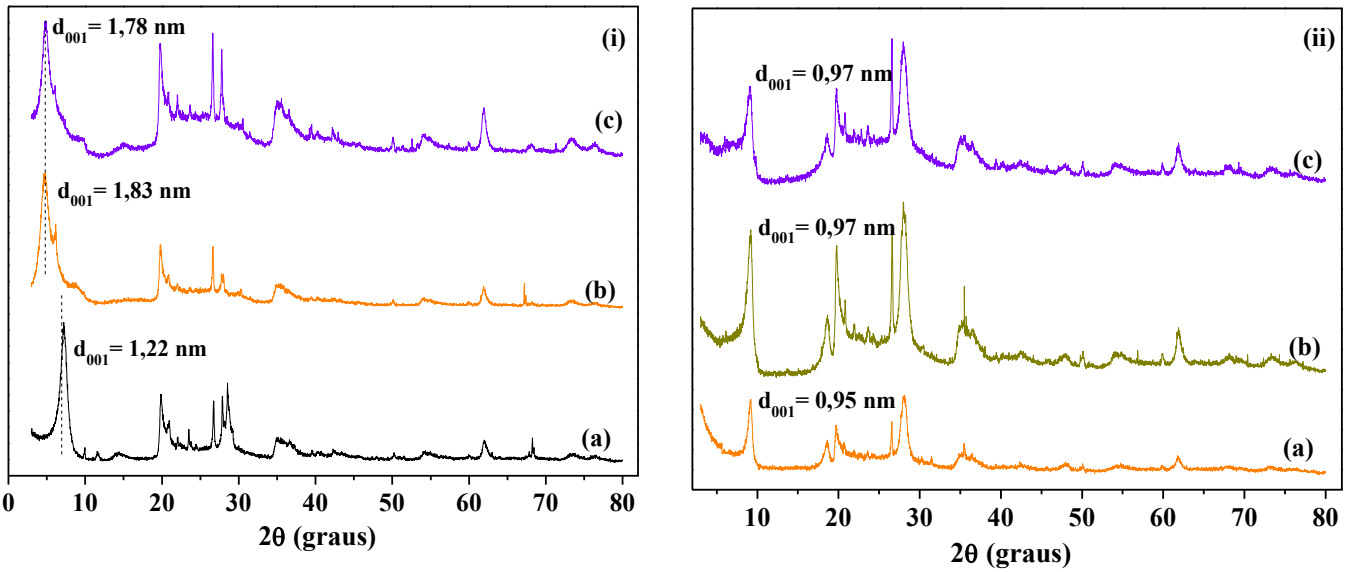
4.3.2.1 DRX

Os padrões de DRX antes e depois do ensaio de fotoestabilidade da TC nas matrizes da bentonita e *in natura* e modificada estão na Figura 4.21, em que se observou para Bent-Na^+ um deslocamento para um menor valor de 2θ, no plano d_{001}, que passou de 7,2° para 4,8°, aumentando o espaçamento basal que aumentando de 1,22 para 1,83 nm, indicando um processo de intercalação do fármaco. Após o teste de fotoestabilidade percebeu-se uma diminuição no

espaçamento basal, chegando a 1,78 nm, tal fato pode ser entendido como uma possível quebra da molécula do fármaco em moléculas menores, visto que os dados de análise elementar CHN aponta alguma degradação após o processo de exposição à radiação.

No caso de BentV_xO_y, não houve uma alteração considerável no espaçamento basal depois da adsorção da TC e após o teste de fotoestabilidade. Considerando a diminuição da área superficial após a obtenção do filossilicato modificado com o óxido de vanádio, mostrado anteriormente na análise textural, tal resultado era esperado. É provável que, com a presença do óxido na região interlamelar, só haja possibilidade de interação do fármaco nas bordas da Mt e na superfície do óxido.

Figura 4.21: Difratogramas para (i) Bent-Na^+ e (ii) BentV_xO_y, (a) de partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o teste de fotoestabilidade.

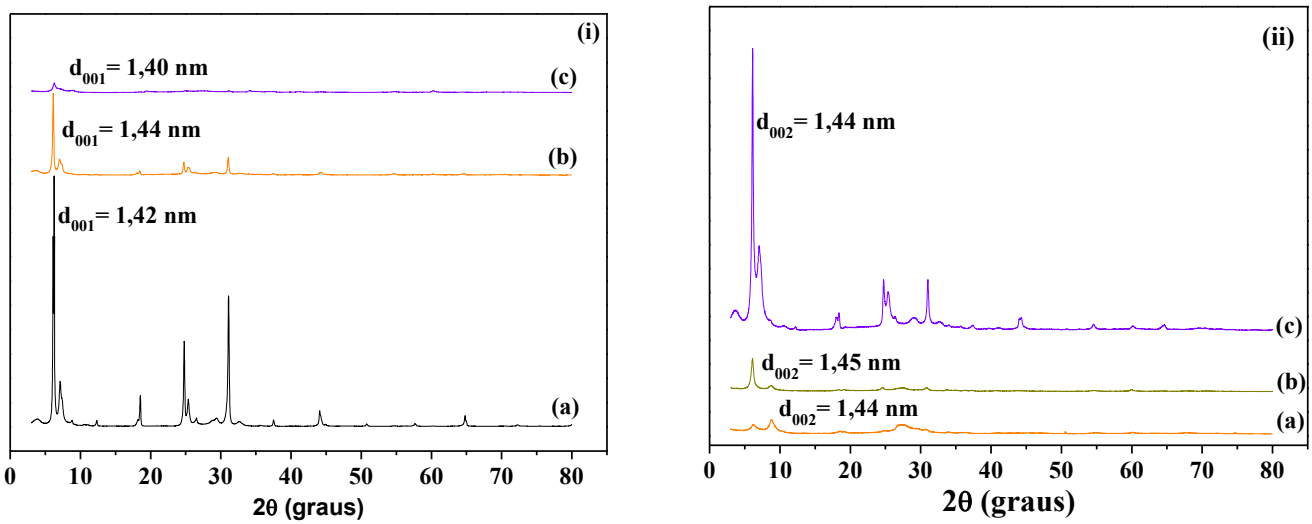


Os dados de DRX para a vermiculita e derivados podem ser observados na Figura 4.22. Para amostra Verm com o fármaco nenhum deslocamento considerável foi observado em 2θ, no plano d_{002}, mantendo o espaçamento basal em 1,44 para 1,42 nm, indicando que o processo de adsorção ocorreu principalmente na superfície de borda da vermiculita, comportamento típico desse material (MUIAMBO *et al.*, 2015). Considerando este fato, após o teste de fotoestabilidade não era esperado deslocamento significativo após a exposição a luz.

O caso da VermV_xO_y foi semelhante ao anterior, não houve uma alteração considerável no espaçamento basal depois da adsorção da TC e após o teste de fotoestabilidade. Diante disso, se na matriz *in natura* a interação baseou-se na interação do fármaco na superfície de borda, com uma área superficial ainda menor, após a modificação com óxido o comportamento foi o

mesmo, no entanto a interação provavelmente passou a acontecer na superfície do óxido presente na superfície de borda do argilomineral.

Figura 4.22: Difratogramas para (i) Verm e (ii) VermV_xO_y, (a) de partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o teste de fotoestabilidade.



4.3.2.2 Espectros FTIR

Para os espectros de FTIR após a adsorção da tetraciclina observou-se bandas características do fármaco, especialmente na bentonita de partida e na vermiculita modificada com o óxido, que foram os sólidos os quais apresentaram maior adsorção.

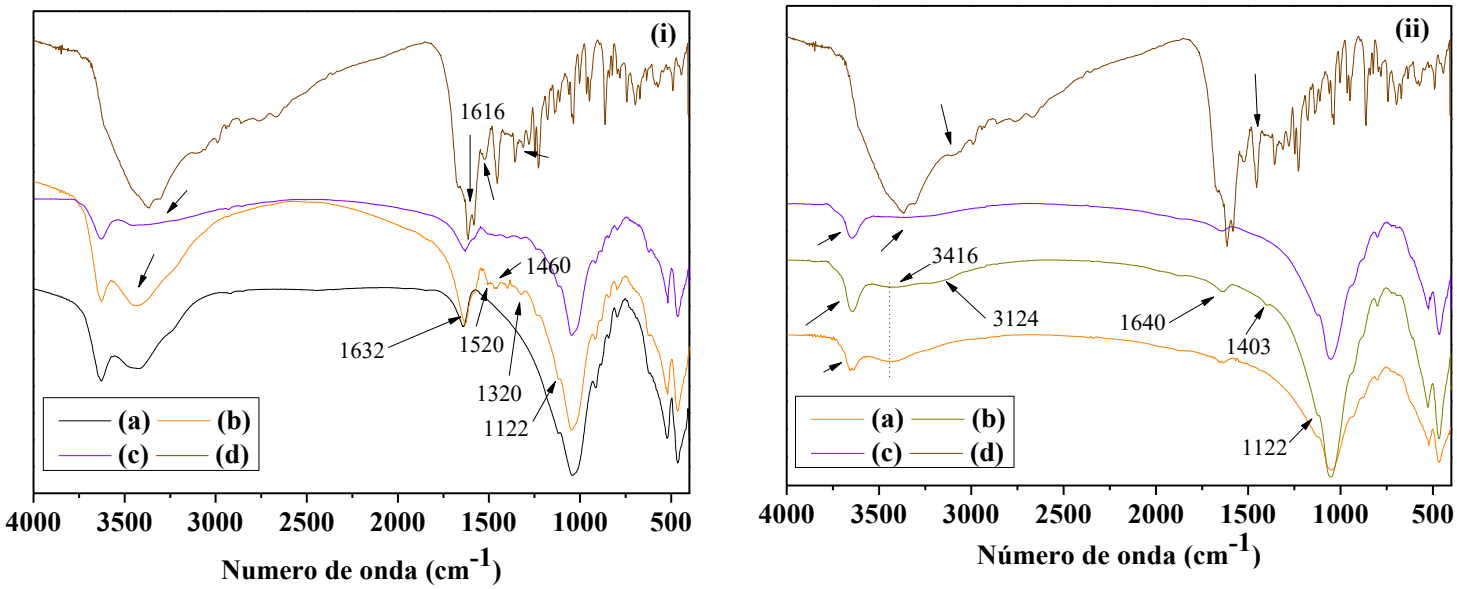
No caso da bentonita *in natura,* Figura 4.23(i), após o processo de adsorção, foram observadas bandas na região de 1460 cm^{-1} correspondente a vibração C=C da estrutura molecular da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020). Em 1320 cm^{-1} estiramento C–O de grupos (MAYA *et al.*, 2012) e 1122 cm^{-1} referente ao estiramento C–N, possivelmente em sobreposição com as vibrações referentes a estrutura do material inorgânico (CERVINI *et al.*, 2016). Além disso, é possível perceber um aumento da banda em 3440 cm^{-1} correspondente a estiramento O–H da água presente no material de partida, agora associado também a O–H da estrutura da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020).

De fato, após o ensaio de fotoestabilidade, nota-se a diminuição considerável nessa banda, possivelmente pela saída desses grupos O–H na TC durante o processo de irradiação, gerando fotoprodutos, considerando que, após a exposição a luz UVC, constatou-se a degradação de cerca de 42,1% da TC adsorvida. É possível observar um deslocamento considerável para um menor número de onda na banda referente a deformação O–H que passa

de 1640 cm^{-1} para 1632 cm^{-1} (JOSHI *et al.*, 2009), tal fato indica um enfraquecimento dessa ligação. Ademais, o deslocamento pode ser também resultado da sobreposição de bandas, tendo em vista que a banda intensa, percebida no espectro de referência do fármaco, é em 1616 cm^{-1} correspondente ao grupo carboxila (MAYA *et al.*, 2012).

Para a BentV_xO_y, Figura 4.23(ii), após a adsorção da TC, algumas bandas características do fármaco ficaram evidentes Em 3121 cm^{-1} uma banda sutil referente a deformação C–H de aromáticos (SILVERSTIEN; WEBSTER, 2000) e na região de 1403 cm^{-1} correspondente a vibração C=C da estrutura molecular da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020). Em 1122 cm^{-1} na situação de sobreposição, como no caso anterior, referente ao estiramento C–N (CERVINI *et al.*, 2016). Diferente da Bent-Na^+, no sólido com o óxido de vanádio não houve deslocamento na banda referente a deformação O–H, que permaneceu em 1640 cm^{-1}. Há um aumento da banda em 3637 e 3416 cm^{-1} correspondente a estiramento associado ao O–H estrutural (JOSHI *et al.*, 2009) que passa a ser também associado ao O–H da estrutura da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020), notável pela redução dessas bandas após a exposição a luz. Na banda em 3416 cm^{-1} percebe-se um deslocamento para menor número de onda em relação ao material de partida, cuja vibração aparecia em 3429 cm^{-1}, tal deslocamento sugere enfraquecimento nas ligações desse grupo, indicando possível interação eletrostática por esses grupos.

Figura 4.23: Espectros na região do infravermelho para (i) Bent-Na^+ e (ii) BentV_xO_y de (a) partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o processo de irradiação. Em todos os casos, (d) é o espectro referência correspondente a TC.

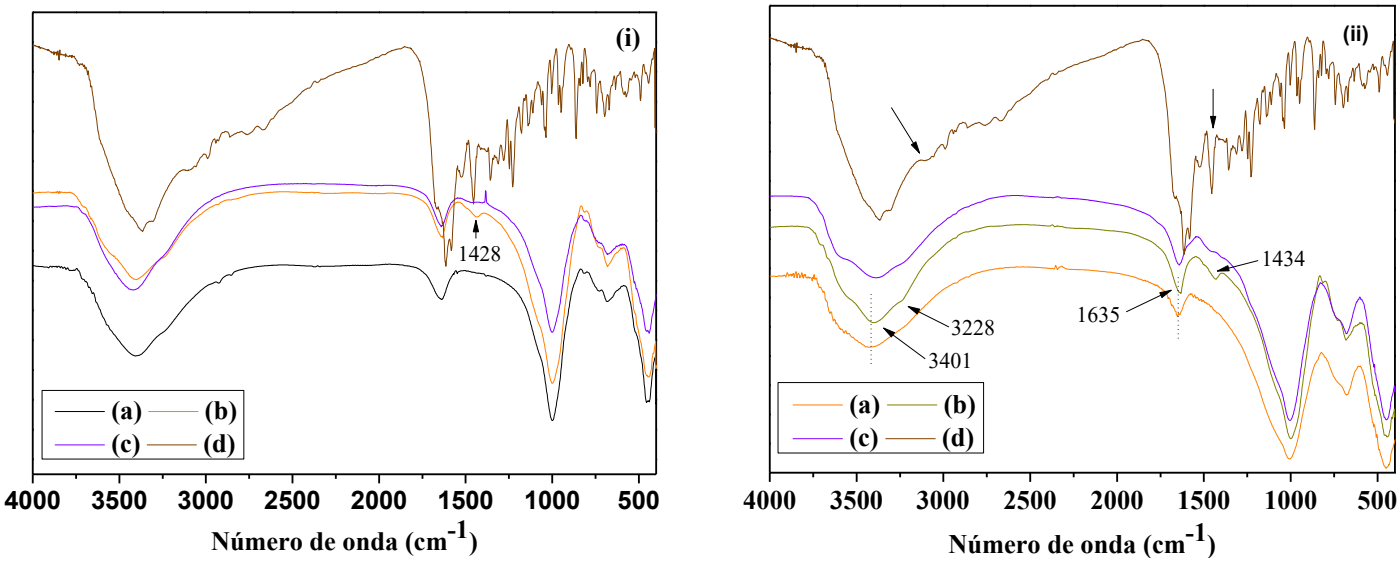


Para a vermiculita, Figura 4.24(i), somente uma banda foi observada provavelmente devido ao sólido apresentar a menor adsorção entre os adsorventes estudados. A banda em

questão foi em 1428 cm^{-1}, referente a vibração C=C da estrutura molecular da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020).

Em $VermV_xO_y$, Figura 4.24(ii), observou-se a banda característica em 1434 cm^{-1}, referente a vibração C=C da estrutura molecular da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020). Outra banda em 3228 cm^{-1} referente a C–H de aromáticos, sofrendo um deslocamento para número de onda superior, após a interação com a superfície da vermiculita modificada com o óxido de vanádio (SILVERSTIEN; WEBSTER, 2000). As bandas referentes a estiramento e deformação O–H sofreram deslocamento para menores números de onda passando de 3408 para 3401 cm^{-1} e 1640 para 1634 cm^{-1}, respectivamente, o que indica enfraquecimento dessas ligações, sugerindo interações desses grupos no processo de adsorção (RITZ et al., 2014).

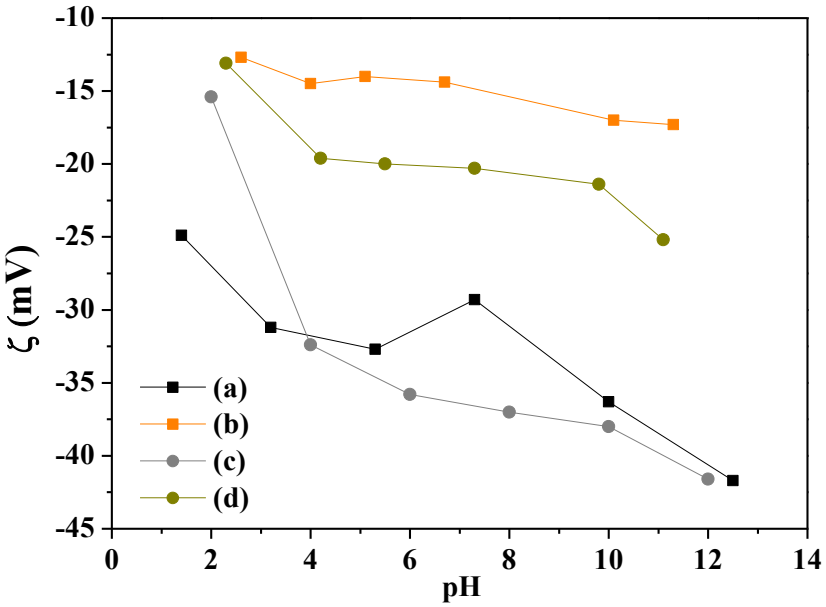
Figura 4.24: Espectros na região do infravermelho para (i) Verm e (ii) $VermV_xO_y$ de (a) partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o processo de irradiação. Em todos os casos, (d) é o espectro referência correspondente a TC.



4.3.2.3 Proposta de mecanismo de adsorção

De acordo com as medidas do potencial zeta (ζ) (Figura 4.26), a carga superficial dos sólidos foi sempre negativa em meio aquoso, como esperado para partículas com cargas estruturais negativas. Mesmo depois da presença do óxido na superfície, a densidade de carga permaneceu negativa, muito embora tendo apresentando uma carga superficial menor que nos sólidos de partida. Tal fato se dá pela presença do vanádio na estrutura do óxido formado e o novo balanço de cargas na obtenção do material híbrido.

Figura 4.26: Resultados de medidas de potencial zeta (ξ) para os sólidos (a) Bent-Na^+, (b) $BentV_xO_y$, (c) Verm e (d) $VermV_xO_y$.



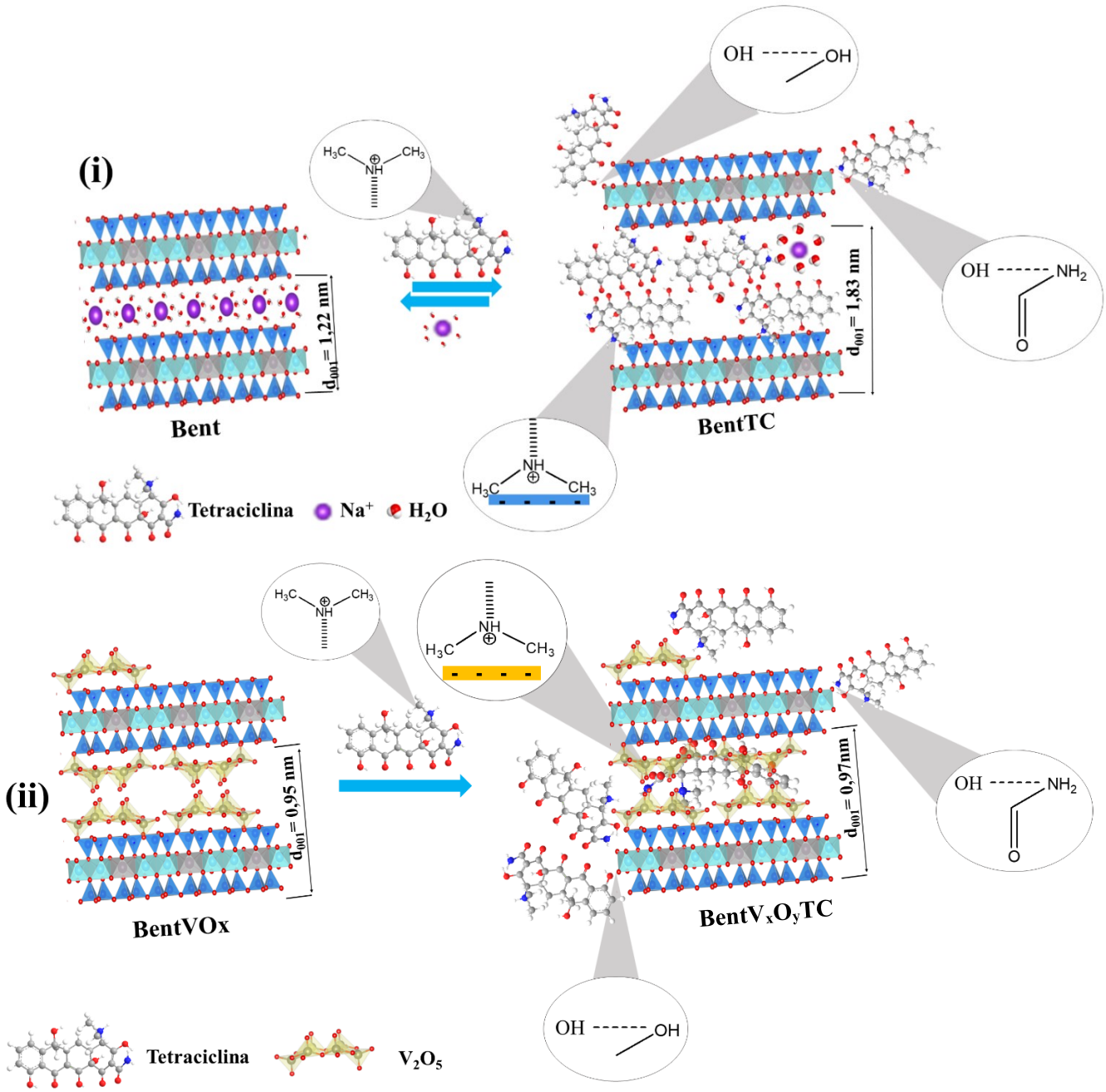
Diante do exposto e considerando os dados obtidos nas caracterizações, especialmente na espectroscopia na região de infravermelho, o deslocamento da banda referente a deformação O–H, para maiores números de onda em relação ao espectro da TC e para menores números de onda em relação ao espectro da bentonita sugere, segundo estudos recentes, um mecanismo de troca catiônica (CHAHARDAHMASOUMI *et al.*, 2019). Ou seja, se confirma que para Bent-Na^+ a adsorção aconteceu majoritariamente por troca catiônica entre a TC e o íon interlamelar (Na^+). O mecanismo também se confirma considerando que para Bent-Na^+ houve um aumento do espaçamento basal de 1,22 para 1,83 nm, sugerindo intercalação. Além disso, a formação de ligação de hidrogênio entre a molécula do fármaco tanto com a superfície de borda da bentonita quanto com a água presente na região interlamelar também é uma interação provável, considerando o deslocamento para um menor número de onda na banda referente a deformação O–H que passou de 1640 cm^{-1} para 1632 cm^{-1} (JOSHI *et al.*, 2009) tal fato indica um enfraquecimento dessa ligação. O esquema de interação está resumido na Figura 4.27 (i).

Para BentV_xO_y é pouco provável um processo de troca, considerando que o óxido de vanádio está presente na região interlamelar, corroborando com os dados de DRX nos quais não se percebe mudança no espaçamento basal após o processo de adsorção. Além do que, após a modificação com óxido de vanádio a área superficial diminuiu consideravelmente, o que justifica a menor adsorção do fármaco. Diante disso, a molécula da TC pode interagir por atração eletrostática entre o grupo protonado do fármaco e a superfície negativa do material. Outra possibilidade de interação entre os grupos O–H das extremidades e os grupos hidroxila e grupo amida da TC, visto que a banda em 3416 cm^{-1} apresentou deslocamento para menor número de onda em relação ao material de partida, cuja vibração aparecia em 3429 cm^{-1}, tal

deslocamento sugere enfraquecimento nas ligações desse grupo, indicando possível interação eletrostática por esses grupos.

. O esquema de interação está resumido na Figura 4.27 (ii)

Figura 4.27: Proposta de mecanismo para a interação entre (i) Bent e (ii) BentV_xO_y e a TC.



No caso da vermiculita *in natura*, a troca iônica é a interação principal no mecanismo, combinada a interação com a superfície de borda através de ligações de hidrogênio, como no caso da bentonita, concordante com estudos semelhantes (YANG *et al.*, 2020). No entanto, é evidente que a troca iônica com o fármaco não foi favorecida para o filossilicato de partida,

tendo em vista que a adsorção da TC foi baixa. Após a modificação com o óxido ficou clara a melhora no desempenho de adsorção, Figura 4.28(i).

Para VermV_xO_y após a modificação com óxido de vanádio houve um aumento da adsorção, apesar da menor área superficial. Diante disso, a molécula da TC pode interagir por atração eletrostática entre o grupo protonado do fármaco e a superfície negativa do material. Outra possibilidade de interação entre os grupos O–H das extremidades e os grupos hidroxila e grupo amida da TC. As bandas referentes a estiramento e deformação O–H sofreram deslocamento para menores números de onda passando de 3408 para 3401 cm^{-1} e 1640 para 1634 cm^{-1} (RITZ et al., 2014), o que reitera esse tipo de interação. O esquema de interação está resumido na Figura 4.28 (ii).

Figura 4.26: Proposta de mecanismo para a interação entre (i) Verm e (ii) VermV_xO_y e a TC.

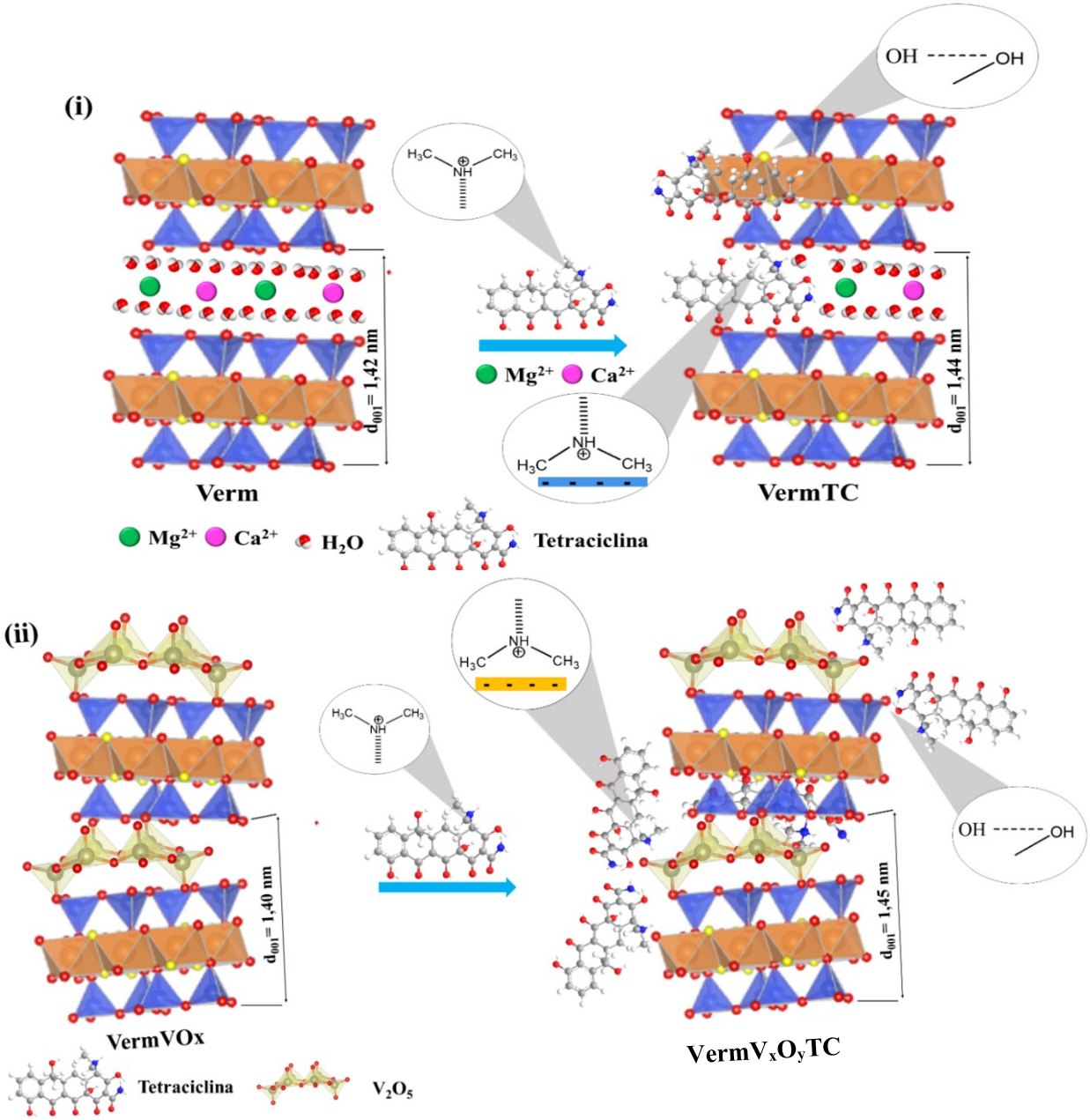
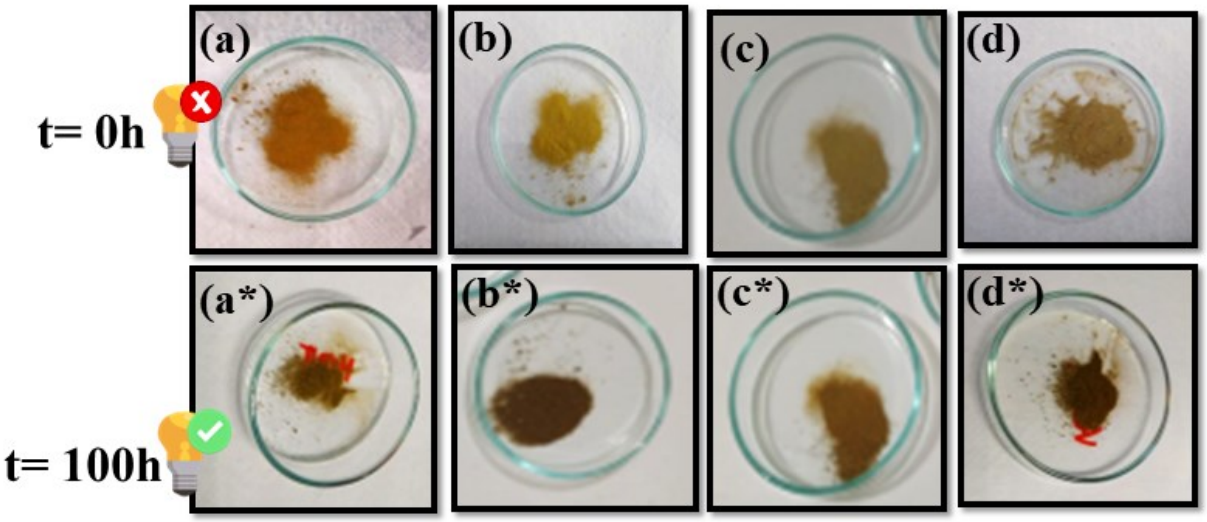


Figura 4.26: Fotografias dos sólidos carregados com a TC, onde (a) Bent-Na^+, (b) BentV_xO_y, (c) Verm e (d) VermV_xO_y. Em todos os casos (*) corresponde aos sólidos após o ensaio de fotoestabilidade.



Os sólidos irradiados foram submetidos a outra batelada, dessa vez com uma solução de CTAB para que dessorvesse o material remanescente da TC. A solução resultado do processo foi analisada por HPLC/MS a fim de identificar possíveis fotoprodutos do fármaco após o teste de fotoestabilidade, cujos resultados estão apresentados na Figura MS1(a) e Figura MS1(b) (**APÊNDICE C**).

De acordo com os espectros, foi possível notar a formação de moléculas menores expressadas na razão massa/carga (m/z), as quais serão identificadas como FP (fotoproduto). Em todas as amostras são percebidos picos referentes ao agente de dessorção, CTAB (em torno de m/z= 352 e m/z= 122). Os possíveis fotoprodutos gerados estão indicados na Tabela MS3 (**APÊNDICE D)**.

Em Bent-Na^+, Figura SM2 (a), dois picos aparecem, um referente a TC (m/z= 445) e outro com massa inferior a TC (m/z= 256) associado a FP1, fotoproduto comum na degradação da TC (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019).

Em Verm, Figura SM2(b), os picos são referentes a moléculas com massas inferiores a massa da TC. Nota-se o mesmo pico em (m/z= 256) associado a FP1 (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019) e outros dois picos um (m/z= 283) associado a FP2 (CUI *et al.*, 2022) e outro em (m/z= 242) associado a FP3 (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019).

Para os materiais com a presença do pentóxido de vanádio foi possível perceber o aparecimento de mais picos, inclusive com massas moleculares inferiores, indicando a quebra da TC em moléculas menores. Em BentV_xO_y, Figura SM2(c), um pico em (m/z= 416) referente

a FP4 (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019), em (m/z= 329) referente a FP5, (m/z= 177) referente a FP6 (CUI *et al.*, 2022) e (m/z= 79) referente a FP7. Os fotoprodutos FP5 e FP7 são a quebra de molécula presente em estudos de degradação de TC (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019).

Em VermV_xO_y, Figura SM2(d), observamos picos em fotoprodutos já citados anteriormente em (m/z= 329) FP5, (m/z= 283) FP2 e (m/z= 177) (CUI *et al.*, 2022).

Considerando que reações de fotodegradação envolvem a formação de diversos fotoprodutos simultaneamente, além de, neste caso, contar com a presença de estruturas inorgânicas complexas, é possível que alguns intermediários não apareçam nos dados de espectroscopia de massas, que pode ser devido à baixa concentração de foto produtos dificuldando a proposta de mecanismo. Vale ressaltar que alguns estudos apresentam alguns intermediários de maior massa quando foram expostos a menores tempo de exposição a luz UV (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019) (CUI *et al.*, 2022) (SHI *et al.*, 2016).

No entanto, há uma estreita analogia entre as propriedades de $^1O_2$ (um estado eletronicamente excitado) e os de tripletos de cetona. Portanto, é razoável que haja uma interação de transferência de elétrons entre aminas e $^1O_2$ semelhante às reações de tripleto cetonas com aminas (CHEN, YONG *et al.*, 2011), fato relatado em ensaios de fotólise da TC. Sendo assim, a ação de espécies reativas de oxigênio com a TC pode gerar fotoprodutos considerando esses grupos como principais alvos de ataque para a fotodegradação.

Considerando a literatura e os sinais experimentais obtidos pode-se dizer que é provável que as moléculas de TC tenham sido incialmente atacadas por espécies $\cdot O^{2-}$ levando a um desprendimento de grupos metila e hidroxila, seguida da perda do grupo N-dimetil, havendo a clivagem do anel [FP2], seguida da hidroxilação [FP1] (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019) (CHEN, YONG *et al.*, 2011). As espécies reativas de oxigênio são possivelmente formadas a partir de oxigênio adsorvido, considerando que o processo não aconteceu em atmosfera inerte. Já o radical OH^- e a formação de H^+ podem partir da água interlamelar, como da água adsorvida na superfície dos filossilicatos *in natura*, hidratação observada nos dados termogravimétricos desses materiais de partida. Os fotoprodutos gerados a partir da irradiação da TC adsorvida nos filossilicatos *in natura* estão apresentadas na Figura 4.27, parte (a).

Para os sólidos com a presença do óxido, sugere-se também que o primeiro ataque na TC seja por espécies de $\cdot O^{2-}$ levando a um desprendimento de grupos metila e hidroxila para a formação de [FP4], podendo esse fotoproduto ser o intermediário na formação de [FP2], que para os materiais com óxido aparece em VermV_xO_y. Na formação de [FP2] há desidroxilação

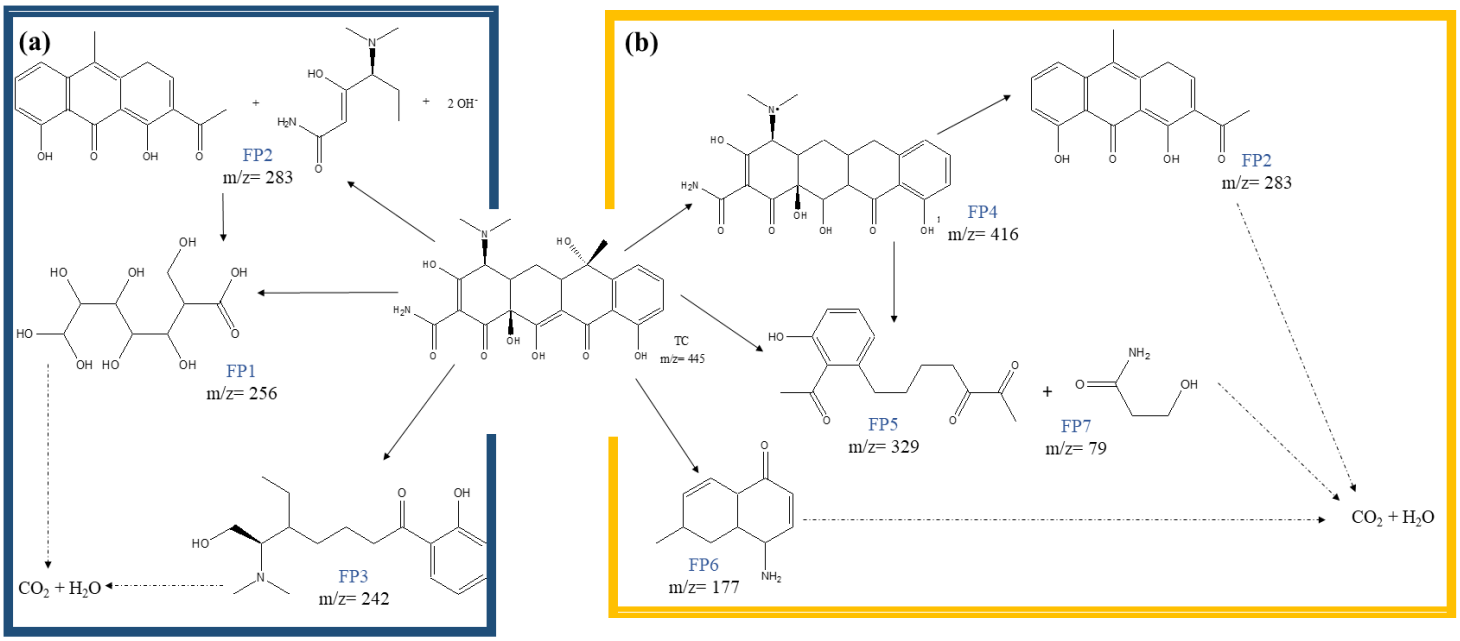
e desaminação comuns em processos de degradação de tetraciclina na presença de espécies oxidantes (CUI *et al.*, 2022). A partir de mais processos de oxidação a clivagem das ligações podem acontecer gerando fotoprodutos menores como a quebra de [FP4] para a geração de [FP5] e [FP7] (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019). Além de geração de outros fotoprodutos menores [FP6] e até a degradação completa em CO_2 e H_2O (CUI *et al.*, 2022). Esses esquemas reacionais estão apresentados na Figura 4.27(b).

O aparecimento de mais intermediários nos sólidos com a presença do óxido justifica a relação da oxidação com a geração de h^+ e a consequente formação de mais espécies reativas na superfície do material modificado (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019). É notável que somente em Bent-Na^+ um pico referente a TC aparece, o que indica a blindagem/ fotoestabilidade do fármaco pela estrutura do mineral.

De fato, considerando os dados dos difratogramas em relação ao deslocamento do pico em d_{001} para menores valores, gerando um aumento no espaçamento basal, entende-se um processo de intercalação, justificando, assim, a blindagem da TC abrigada, majoritariamente, na região interlamelar do filossilicato.

No caso da vermiculita, o que pode justificar a presença de mais intermediários de fotodegradação e a menor eficiência na blindagem é o fato do fármaco interagir principalmente na superfície e na região de borda do material e o maior teor de ferro na Verm em relação a Bent-Na^+.

Figura 4.27: Proposta de formação dos fotoprodutos (FP) a partir da TC adsorvida nos filossilicatos (a) in natura e (b) modificados com V_2O_5.



4.5 CONCLUSÕES

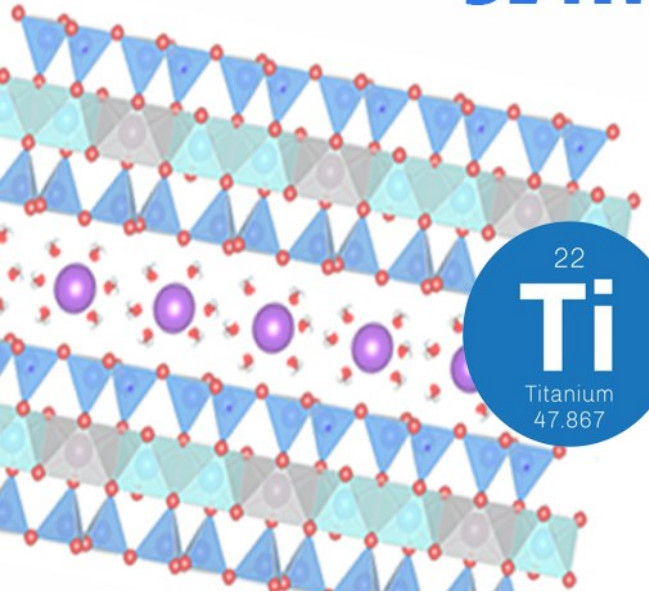
Foi possível perceber que a fase V_2O_5 foi obtida suportada nos filossilocatos, através de rota de síntese otimizada a partir de um processo troca catiônica seguida de tratamento térmico a 500 °C por 6 h. A presença da fase desejada foi percebida através de técnicas como a difratometria de raios – X, na qual picos característicos do óxido apareceram. Além disso, os espectros de XPS indicaram a formação do pentóxido de vanádio, cujo mapeamento via EDS indica a distribuição uniforme na superfície das matrizes da bentonita e da vermiculita.

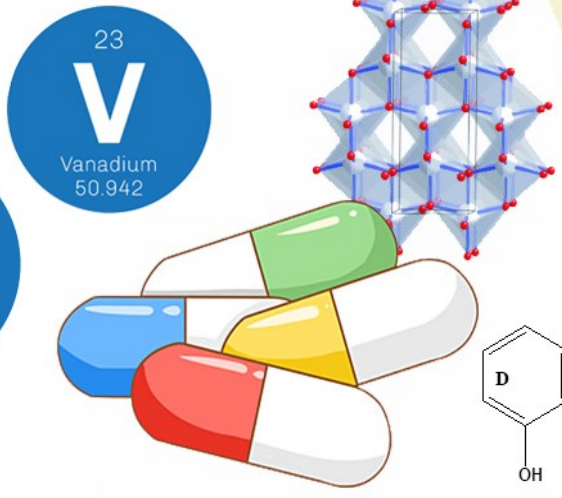
Em relação a adsorção e fotoestabilidade da TC foi possível notar uma maior adsorção para Bent-Na^+ seguida de VermV_xO_y, Verm e BentV_xO_y, apresentando adsorções de 165,7, 76,4, 43,9 e 30,4, respectivamente. Nesse sentido, a modificação com o óxido favoreceu a adsorção do fármaco somente no caso da vermiculita. Contudo, em termos percentuais, a melhor fotoestabilidade observada foi das duas matrizes *in natura* em detrimento das matrizes modificadas com o óxido de vanádio. As porcentagens de degradação foram de 42, 71, 89 e 94% para Bent-Na^+, Verm, BentV_xO_y e VermV_xO_y, respectivamente, ou seja, a presença do pentóxido de vanádio favoreceu a degradação da TC adsorvida, fato asseverado pela geração de fotoprodutos identificados através de espectroscopia de massas. Vale salientar que na espectroscopia de massas o pico referente a TC aparece somente em Bent-Na^+, nos demais materiais, após a exposição a radiação, observa-se picos somente de fotoprodutos de degradação da TC.

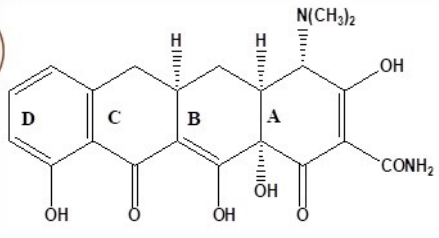
Os resultados obtidos reforçam os argumentos envolvendo a problemática elucidada previamente no marco teórico, visto que estudos apontam que agentes antimicrobianos presentes em solos argilosos e nas águas residuais podem ser responsáveis por possíveis mutações de bactérias de alta resistência a antibióticos (ZHANG, BAOGANG, 2017). Para mais, uma boa blindagem desses fármacos pela estrutura dos argilominerais traz como consequência uma exposição mais longa desses compostos as bactérias presentes, acentuando o problema. Considerando que a modificação com o óxido de vanádio favoreceu a degradação da TC nos dois filossilicatos, compreende-se a importância deste estudo para as discussões no que se refere a resolução de uma problemática social e ambientalmente relevante.

CAPÍTULO 5

FOTOESTABILIDADE DE TETRACINLINA ADSORVIDAS EM ARGILOMINERAIS MODIF ICADOS COM ÓXIDOS DE TITÂNIO E VANÁDIO







CAPÍTULO 5: FOTOESTABILIDADE DE TETRACICLINA ADSORVIDA EM ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM ESPÉCIES DE TITÂNIO E VANÁDIO

5.1 INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea é uma tecnologia eficiente, econômica e ambientalmente correta para a remoção de contaminantes orgânicos de meios aquáticos. Dentre os catalisadores mais utilizados, o TiO_2 é o mais popular deles devido a sua forte capacidade fotocatalítica e alta estabilidade fotoquímica (SZCZEPANIK, 2017).

Inúmeras possibilidades são relatadas na literatura a fim de melhorar suas propriedades catalíticas, como a geração de defeitos buscando uma alteração no *gap* de energia desse material (BELVER *et al.*, 2017). Mas sobretudo, o uso de suportes para a imobilização desse óxido surge como alternativa viável e eficiente para o melhor desempenho fotocatalítico do TiO_2, tendo em vista que uma das desvantagens do seu uso é a possibilidade da aglomeração de suas partículas. Nesse sentido, os argilominerais, graças as suas propriedades adsortivas e alta área superficial, vem sendo utilizados como suportes para a imobilização de espécies de titânio, principalmente nanopartículas (SZCZEPANIK, 2017).

Um estudo recente avaliou o potencial fotocatalítico da caulinita em flocos (FK) e em bastões (RK) modificadas com nanopartículas de TiO_2 para degradação de TC. O processo sol-gel foi empregado para obtenção das nanopartículas suportadas no argilomineral em questão e garantiu melhor distribuição das partículas do óxido em função do suporte, como apontam as técnicas de caracterização tais como BET e microscopias. Em relação as áreas superficiais, o óxido não suportado se apresentou com uma área de 13 m^2g^{-1} e somente os suportes com 27 e 26 m^2g^{-1}, para FK e RK, respectivamente. No que se refere aos nanocompósitos, as áreas superficiais aumentaram para 114 m^2g^{-1} em FK/TiO_2 e 109 m^2g^{-1} em RK/TiO_2. Foi possível perceber uma melhor atividade fotocatalítica para os nanocompósitos em detrimento tanto dos ensaios que contaram somente com os suportes quanto com a presença somente do óxido, o que atesta a eficiência do sinergismo das propriedades dos materiais envolvidos. No entanto, houve uma melhor eficiência fotocatalítica no material FK/TiO_2 em comparação com o RK/TiO_2 o que é justificado pela maior incorporação das nanopartículas do TiO_2 no mineral em flocos em detrimento dos bastões (LI, XIAOYU *et al.*, 2018).

Outro estudo apostou no suporte de TiO_2 e na junção de dois óxidos (Cu_2O e TiO_2) na palyrgosquita, via método sol-gel, para avaliar a adsorção e degradação de TC no material coma presença dos dois óxidos contrapostos aos dados de degradação somente do suporte e do suporte somente com óxido de titânio. Nesse caso, tratando-se de um argilomineral com canais

após a incorporação dos óxidos observou-se uma leve redução na área superficial do compósito formado saindo de 138 m^2g^{-1} (V_p= 6,17 nm) para 104 (V_p= 6,28 nm) e 93 m^2g^{-1} (V_p= 6,41 nm) para Pal-TiO_2 e Pal-Cu_2O/TiO_2, respectivamente. No entanto, a diminuição na área superficial não chegou a congestionar o acesso aos canais da palyrgoskita, tendo em vista o aumento do volume de poro médio, em especial na Pal-Cu_2O/TiO_2. A adsorção máxima para os óxidos suportados na palyrgoskita foi de 113,6 mg g^{-1} e se apresentou um bom catalisador na presença da luz solar apresentando uma taxa de degradação de 81,45% após 240 minutos, uma degradação consideravelmente superior comparadas com a presença somente do suporte (14,67%) ou somente do TiO_2 suportado (31,02%) (SHI *et al.*, 2016).

Dentro dessa perspectiva, este estudo teve como objetivo a síntese de heteroestruturas baseadas em argilominerais previamente trocados com íons vanadila, para posterior modificação com espécies de titânio, através de processos de pilarização, afim de se obter esses filossilicatos modificados com sistemas mistos de titânio e vanádio para aplicação na adsorção e ensaios de fotoestabilidade de tetraciclinas.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Materiais e Reagentes

- A amostra de Bent-Na^+ e Verm utilizadas nesse estudo foram as amostras trocadas com íons vanadila. A obtenção deste sólido está descrita no Capítulo 3, subitem 3.2.3.
- Ácido clorídrico [HCl, MM= 36,5 g mol^{-1}] – (37% P.A.; Qhemis)
- Isopropóxido de titânio (IV) [$C_{12}H_{28}O_4Ti$, M = 480,9 g mol^{-1}] - (97+%, Alfa Aesar)
- Nas diversas preparações, água destilada foi utilizada como solvente.

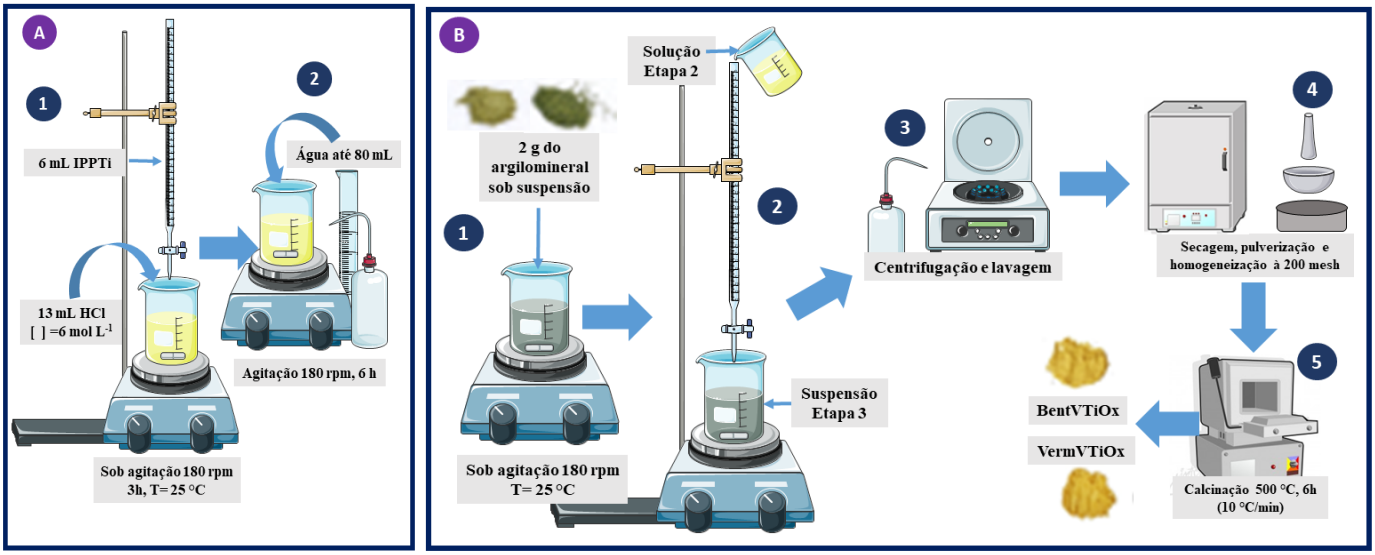
5.2.2 Obtenção dos argilominerais pilarizados com espécies de titânio

O procedimento experimental para obtenção das argilas pilarizadas com espécies de titânio, seguiu o método utilizado por Trigueiro et al., 2018. O precursor do titânio utilizado para formação do polihidroxicátion foi o alcóxido isopropóxido de titânio (IV) que foi adicionado (6 mL) lentamente em 13 mL de uma solução de HCl (6 mol L^{-1}) sob agitação magnética por 3 h à temperatura ambiente, seguida de adição de água destilada até 80 mL e agitação por mais 6 h.

Em seguida, a solução do polihidroxicátion foi adicionada lentamente a uma suspensão dos argilominerais trocados com íons vanadila em 300% da CTC por 24 h. O material obtido foi centrifugado, lavado com água, seco, desaglomerado e homogeneizado. Por fim, o sólido foi tratado termicamente à 500 °C por 2 h utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O procedimento experimental está resumido na Figura 5.1.

Para as reações utilizando os argilominerais trocados com vanádio em 300% da CTC (procedimento e caracterizações no Capítulo 3), foi requerido análises de difratometria de raios – X em câmara quente, afim de avaliar que temperatura de calcinação seria definida para a formação das fases tanto do óxido de titânio, como do óxido para as espécies de vanádio remanescentes na região interlamelar.

Figura 5.1: Esquema experimental para obtenção de sistemas mistos em argilominerais com óxidos de vanádio e titânio.



5.2.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção seguiram mesma metodologia descrita no **Capítulo 4**, subitem 4.2.3.

5.2.4 Ensaios de fotoestabilidade

Os ensaios de adsorção seguiram mesma metodologia descrita no Capítulo 4, subitem 4.2.4.

5.2.5 Caracterizações

Todas as caracterizações utilizadas nesse estudo estão descritas entre o Capítulo 3 e Capítulo 4, nos subitens 3.2.5 e 4.2.5, respectivamente.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Síntese e caracterização dos materiais trocados pilarizados

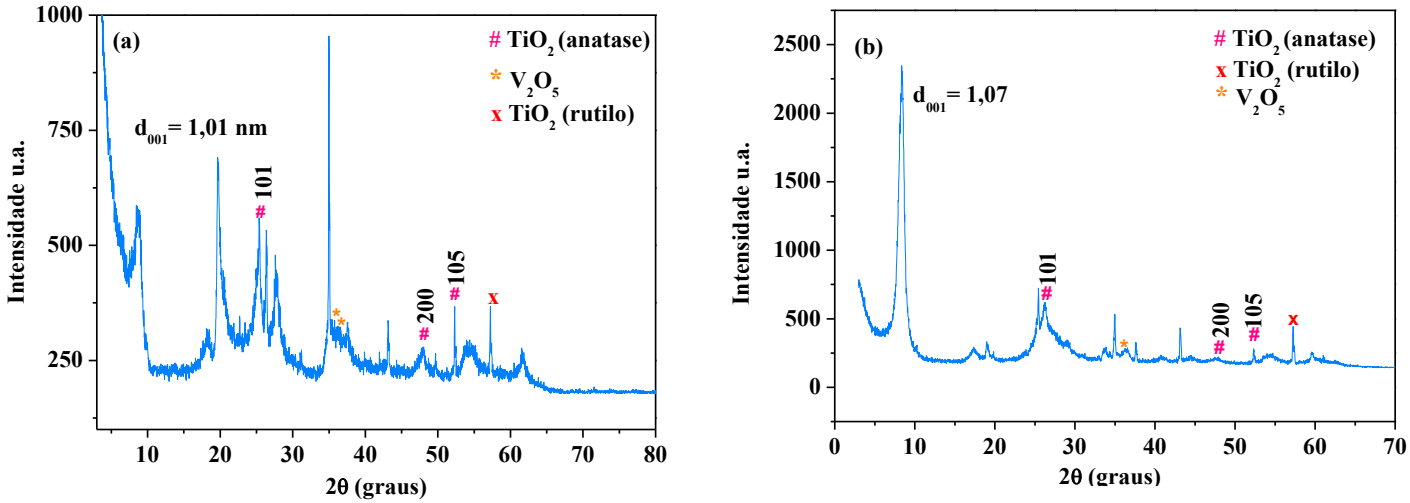
Para este item, serão apresentados os materiais obtidos a partir dos argilominerais previamente trocados com vanádio.

5.3.1.1 Análises estruturais e texturais

A temperatura de calcinação foi definida via DRX em câmara quente (**APÊNDICE C**). Tendo em vista a presença de espécies de vanádio remanescente, após o processo de inserção do polihidroxicátion de titânio, buscou-se analisar que temperatura seria necessária para a formação de TiO_2 e V_2O_5. Percebeu-se que à 500 °C, temperatura utilizada para a obtenção do V_2O_5 suportado (Capítulo 3), tanto a fase anatase de TiO_2 quanto do V_2O_5 se formavam. A indexação das fases foi feita em acordo com as cartas ICDD 00-021-1272 e 00-021-1276 para as fases anatase e rutilo, respectivamente.

Os difratogramas são apresentados nas Figuras 5.2a e 5.2b e apresentaram reflexões em 25,03, associado ao plano 101, que evidenciaram a presença da fase anatase do TiO_2, tanto na bentonita quanto na vermiculita (VELLAYAN *et al.*, 2017). Em 48,02° há uma reflexão referente ao plano (200) e em aproximadamente 53,0° referente ao plano (105); entretanto, um pico característico da fase rutilo em 56,4° também foi observado. O aparecimento da fase rutilo é atribuído a maior temperatura e tempo de tratamento térmico (HANAOR; SORRELL, 2011) tendo em vista que, para obtenção da fase V_2O_5, o procedimento (temperatura e tempo de calcinação) permaneceu como já realizado no **Capítulo 3**, subsidiado pela análise dos difratogramas em câmara quente quanto a fase TiO_2.

Figura 5.2: Difratogramas para a (a) bentonita e (b) vermiculita incorporada com titânia a partir dos sólidos trocados com íon vanadila.



Um outro fato que indica a presença da fase V_2O_5 é a coloração do sólido que permaneceu verde, embora em um tom mais discreto, após a interação com a solução pilarizante onforme mostra as fotografias dos pós apresentadas na Figura 5.3. Além disso, após o tratamento térmico, se apresentou com a cor amarelada característica do vanádio com estado de oxidação 5+.

Figura 5.3: Fotografias dos sólidos obtidos da (a1) Bentonita e (a2) vermiculita trocadas com vanádio, (b1) bentonita e (b2) vermiculita após a interação com a solução pilarizante de Ti, (c1) bentonita e (c2) vermiculita pilarizadas na presença de vanádio.

Os valores de área superficial especifica (S_{BET}) foram determinados a partir de dados isotérmicos no alcance P/P_0 0,0 – 0,5 e estão mostradas na Figura 5.4. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 mostram uma etapa de condensação capilar acentuada em alta pressão

relativa e se apresentam como isoterma do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 2014). A distribuição de poros pode ser observada na Figura 5.5.

Tabela 5.1: Área superficial para os argilominerais *in natura*, trocados com íons vanadila e após o tratamento térmico para obtenção do óxido de vanádio.

Amostra	Área superficial (m^2g^{-1})	Diâmetro de Poro (nm)
BentV3	26	1,95
$BentV_xO_yTiO_x$	128	2,60
VermV3	12	2,04
$VermV_xO_yTiO_x$	5	1,44 6,93

Os resultados das medidas de área estão apresentados na Tabela 5.1. Os dados apontam um aumento da área superficial da bentonita após o tratamento térmico, o que é típico de um processo de pilarização. A área superficial observada foi em torno de 128 m^2 g^{-1}, valor próximo obtido para bentonitas pilarizadas com espécies de titânio (TRIGUEIRO; PEREIRA; *et al.*, 2018) (ARFAOUI, J. *et al.*, 2008). Além disso, o perfil da histerese em $BentV_xO_yTiO_x$ é típica de argilas pilarizadas. A distribuição de poros obtidos pelo método BJH, Figura 4.10(ii), mostra microporos com diâmetro de 2,60 nm para $BentV_xO_yTiO_x$.

A vermiculita, por sua vez, não seguiu a mesma tendência, a área superficial para este filossilicato reduziu consideravelmente, saindo de 12 para 5 m^2g^{-1}. Apesar de estudos sobre pilarização em vermiculitas serem raros, o aumento de área superficial são relatados para esses sistemas pilarizados (MICHALIK; DUDEK, 2008) (CHEN, QIUQIANG *et al.*, 2010). Nesse sentido, a diminuição pode ser resultado da presença do óxido de vanádio, visto que sua formação pode ter ocorrido na região de borda e na região interlamelar da vermiculita, como elucidado no Capítulo 3 (Figura 4.16b), considerando que o processo de inserção de espécies de vanádio na matriz desse filossilicato se deu inicialmente por um processo de troca iônica. Para $VermV_xO_y$, observa-se uma região microporosa em torno de 2,04 e uma região de mesoporos em torno de 6,93 nm comportamento semelhante a matriz do Capítulo 3. De acordo com os dados obtidos, fica evidente que no caso da $VermV_xO_y$, não houve o processo de pilarização.

Figura 5.4: Isoterma de adosrção/dessorção N_2 para (i) Bent e (ii) Verm, BentV3/VermV3 (a1/a2) e $BentV_xO_yTiO_x$/$VermV_xO_yTiO_x$ (b1/b2).

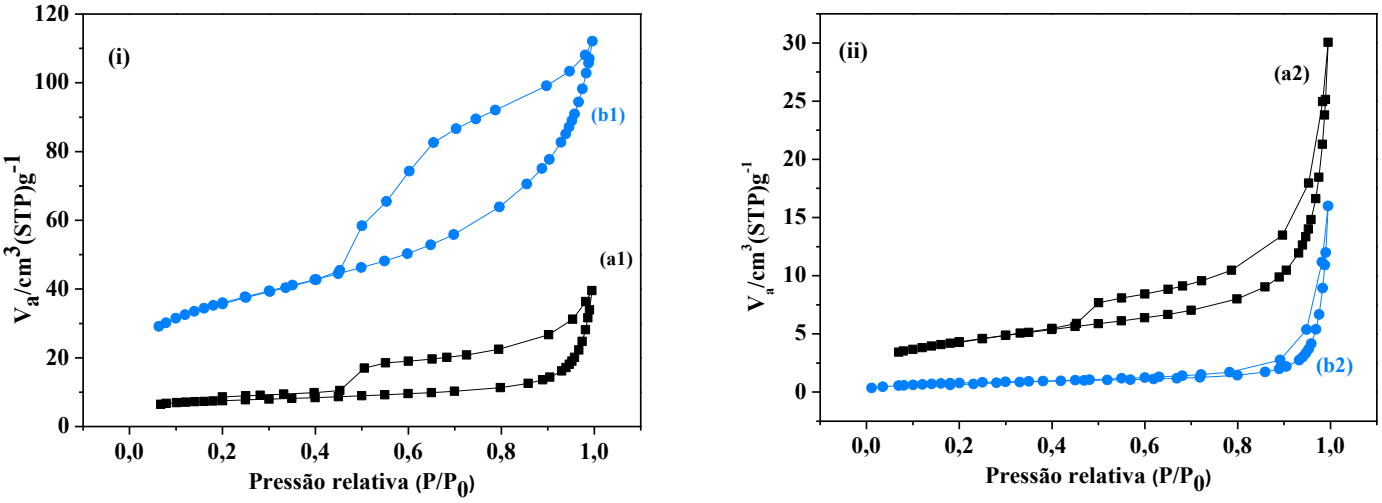
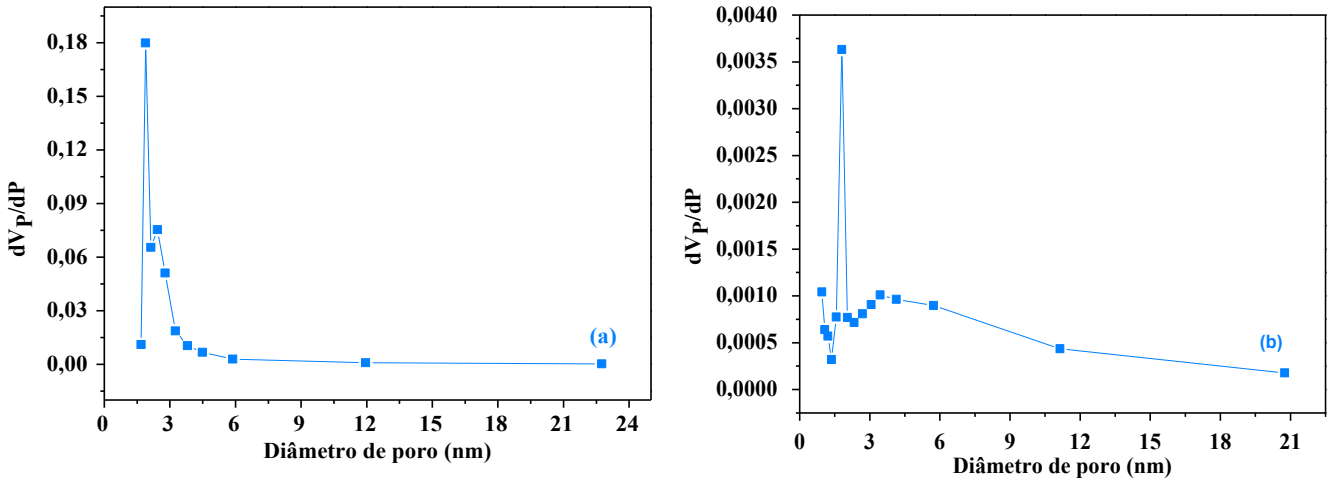


Figura 5.5: Distribuição de poros correspondente a (a) $BentV_xO_yTiO_x$ e (b) $VermV_xO_yTiO_x$.

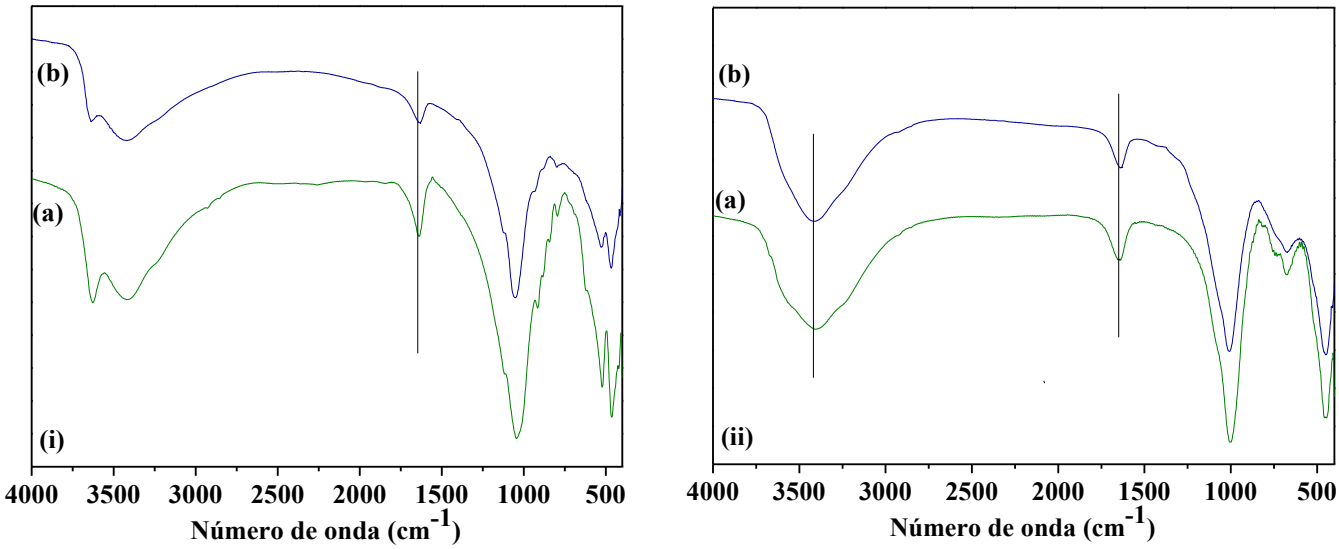


5.3.1.2 Análises espectroscópicas

Os espectros FTIR estão apresentados na Figura 5.6 e não evidenciaram mudanças significantes no que se refere à presença de espécies de titânio. Como a fase anatase do TiO_2 apresenta bandas discretas na região de 500 cm^{-1} relacionadas ao estiramento das ligações Ti-O presentes nos seus octaedros distorcidos (JIANG, XIONGZHEN *et al.*, 2018) e também nessa região existem bandas referentes a estrutura dos argilominerais (MADEJOVÁ *et al.*, 1998), possivelmente houve uma sobreposição das absorções. Entretanto, foi possível observar um deslocamento nas bandas referentes a deformação Si-OH para menores números de onda, passando de 1639 para 1632 cm^{-1} no caso da bentonita, conforme Figura 5.6(i), e de 1642 para 1635 cm^{-1} para a vermiculita, Figura 5.6(ii). Os deslocamentos para menores valores de

comprimento de onda apontam um enfraquecimento nas referidas ligações Si-OH, o que pode ser resultado do ancoramento das estruturas dos óxidos de titânio e vanádio (GÜNISTER et al., 2007).

Figura 5.6: Espectros FTIR para (i) (a) BentV3 (b) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (ii) (a) VermV3 e (b) Verm$V_xO_yTiO_x$.



Observou-se que para as amostras modificadas com óxido de titânio, houve uma maior absorção entre 270 à 330 nm, conforme mostra os espectros UV-Vis no estado solido apresentados nas Figuras 5.7(a) e Figuras 5.7(b), fato comum para argilas pilarizadas com essa espécie (FATIMAH *et al.*, 2010). Entretanto, um aumento na absorção entre 300 – 500 nm e uma banda em 680 nm indicam a presença do V_2O_5 (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017), concordante inclusive com a absorção para o óxido puro (d). Tal fato observado nos materiais sintetizados no **Capítulo 3**, cuja modificação foi feita apenas com as espécies de vanádio

Figura 5.7a: Espectros UV-Vis por reflectância difusa para a bentonita (a) precursora, (b) pilarizada com titânia, (c) pilarizada com titânia na presença de vanádio e (d) para o V_2O_5 puro.

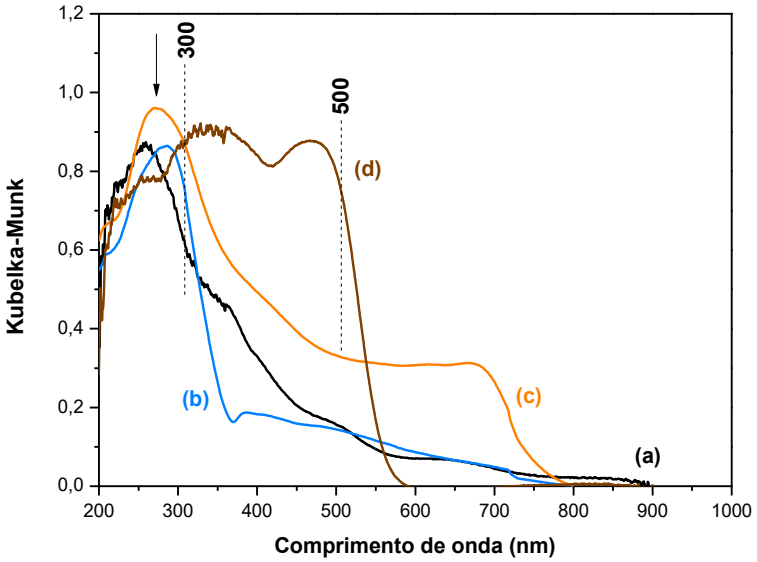
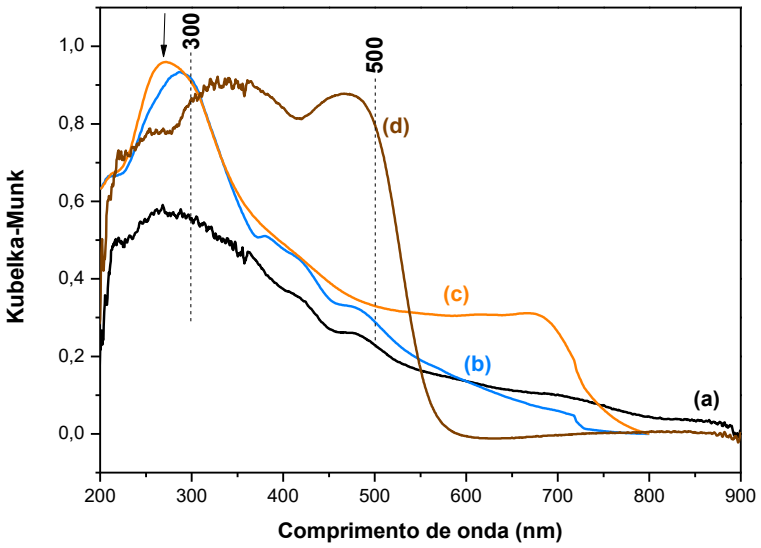


Figura 5.7b: Espectros UV-Vis por reflectância difusa para a vermiculita (a) percursora, (b) pilarizada com titânia, (c) pilarizada com titânia na presença de vanádio e (d) para o V_2O_5 puro.



Os valores de *band-gap* sofreram uma redução, quando comparados com os sólidos pilarizados sem a presença de vanádio. Para a Mt o valor do *gap* reduziu de 3,11 para 2,0 eV, Figura 5.8a. E, com a presença do vanádio, a Mt apresentou dois valores de *gaps* secundários, 1,41 e 1,07 eV, que foram atribuídos a coexistência de mais níveis intermediários no interior do *gap* (LONGO *et al.*, 2009).

A vermiculita também apresentou uma redução no valor de gap, Figura 5.8b, passando de 2,4 para 2,14 eV, além apresentar dois *band-gaps* secundários de 1,52 e 1,45 eV. A diminuição

nos valores do *gap* pode estar associada a desorganização na rede cristalina, e a presença de níveis intermediários de *gap*, como já citado anteriormente.

Figura 5.8a: Energia dos *gaps* para a bentonita (a) pilarizada com titânia e (b) pilarizada com titânia na presença de vanádio

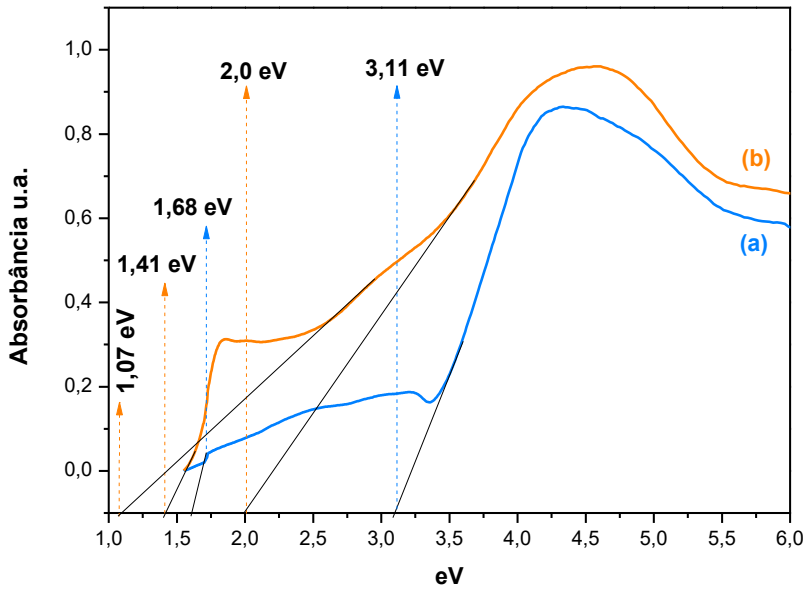
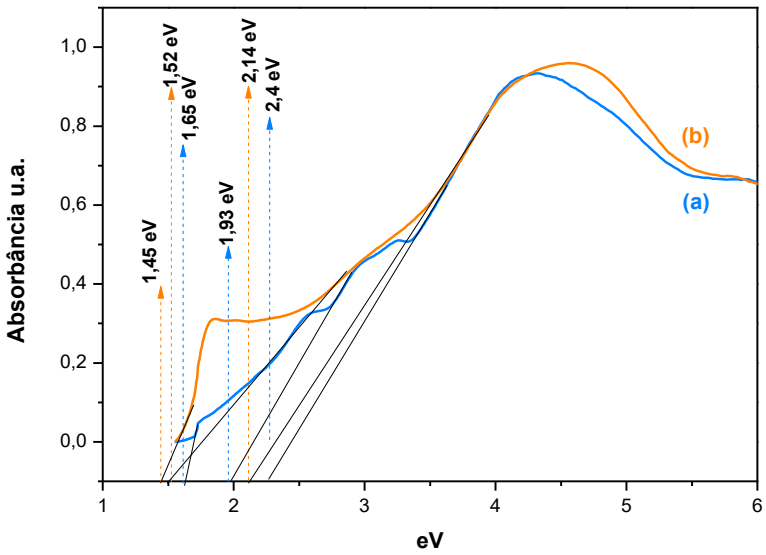


Figura 5.8b: Energia dos *gaps* para a vermiculita (a) pilarizada com titânia e (b) pilarizada com titânia na presença de vanádio



O ambiente químico para as espécies de vanádio e titânio suportadas nos filossilicatos foram avaliados nos espectros de XPS, cujos espectros estão apresentados na Figura 5.9.

O espectro de alta resolução do vanádio de V2p, tanto para Bent-Na^+ (Figura 5.9a) quanto para a vermiculita (Figura 4.15b) apresenta dois picos característicos de $V2p_{1/2}$ (524,9 eV) e $V2p_{3/2}$ ($V_{2p3/2}$= 517,1 eV e 516,9 eV), nesse sentido, a energia de ligação de $V2p_{3/2}$ é

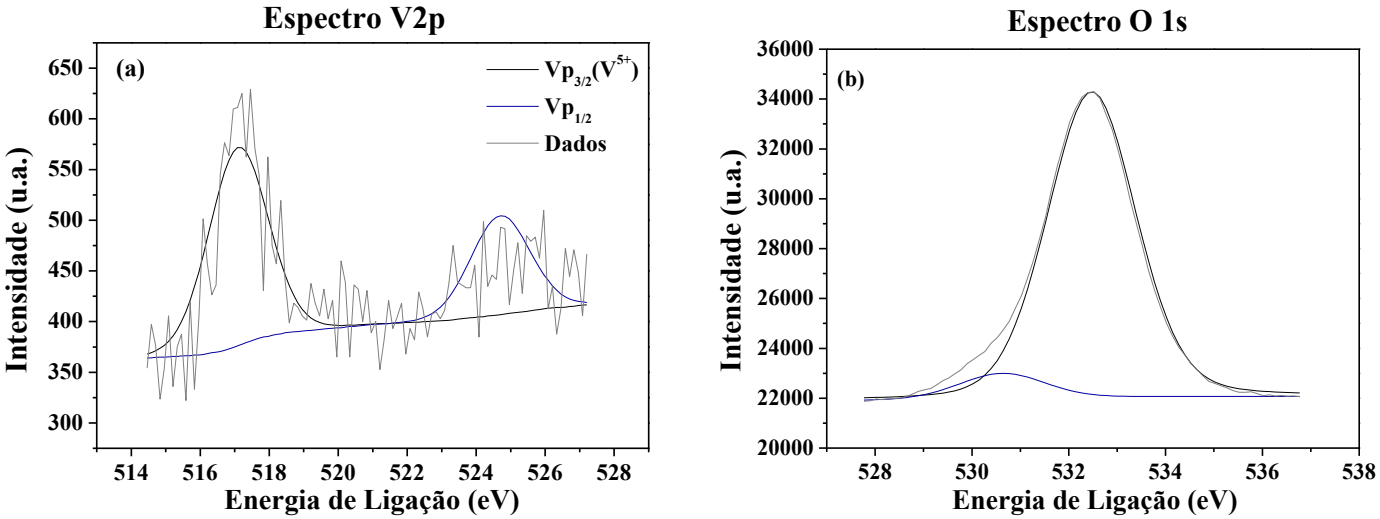
atribuída a presença de V^{5+} (WANG, QIUSHI *et al.*, 2017). Não se observa nesses espectros a presença de outras espécies de vanádio.

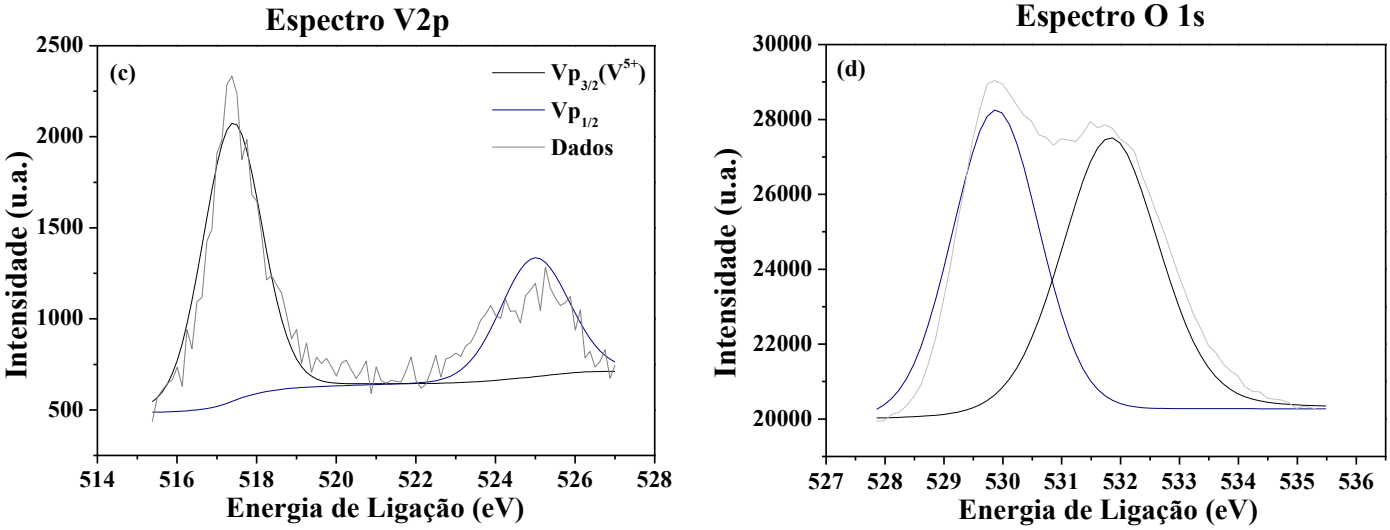
De fato, pelos difratogramas observamos a presença de picos característicos somente da fase V_2O_5. Nos espectros obtidos por reflectância difusa na região do UV – visível também é possível perceber um aumento na absorção na região que compreende a espécie desejada.

Em relação ao titânio a energia de ligação obtida é em torno de V_{2p} ($V_{2p3/2}$= 458,9 e 458,4), para a Bent-Na^+ e a Verm, respectivamente (Figura 5.9a e Figura 5.9c). O valor da energia de ligação é típica do Ti^{4+} (BHARTI *et al.*, 2016) confirmando assim, a formação da espécie TiO_2, corroborando com os dados do difratograma de raios – X que apresentou os picos característicos desse óxido.

Os valores de energia de ligação para o O_{1s}, diferente dos sólidos somente com óxido de vanádio, aparecem em dois picos distintos um em torno de 532,9 e 531,8 eV e outro em 530,6 e 529,9 eV para a Bent$V_xO_yTiO_x$ (Figura 5.9b) e Verm$V_xO_yTiO_x$ (Figura 5.9d). O primeiro pico referente ao oxigênio da rede cristalina e o segundo geralmente é associado a OH adsorvida na superfície em sínteses do óxido puro (BHARTI *et al.*, 2016). No entanto, estudos argilominerais pilarizados com TiO_2 apresentaram um único pico para o O_{1s}, isso leva a crer que, possivelmente, a presença de espécies de vanádio pode ser responsável pelo aparecimento de dois ambientes químicos diferentes, corroborando com a idéia de um pilar misto. A energia de ligação obtida na análise XPS foi corrigida para carregamento de amostra referenciando C1s a 284,8 eV.

Figura 5.9: Espectros XPS de alta resolução para (a)/(b) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (c)/(d) Verm$V_xO_yTiO_x$.



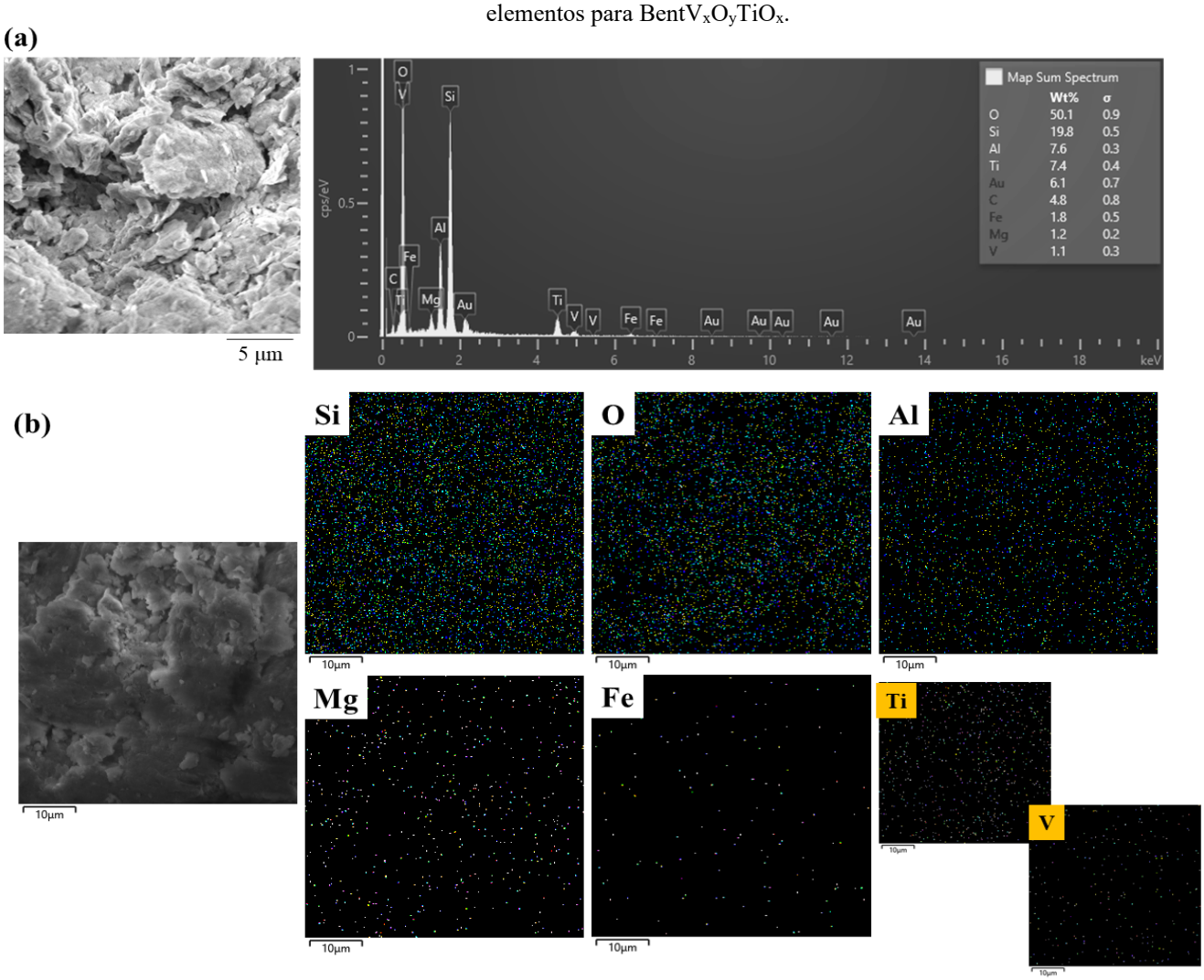


5.3.1.3 Análises morfológicas de MEV e EDX

As morfologias das amostras de bentonita após a obtenção do óxido foram examinadas por MEV, conforme as imagens apresentadas nas Figuras 5.10. Bent$V_xO_yTiO_x$ apresentou uma morfologia típica de flocos mesmo após modificação com os óxidos de titânio e vanádio.

Os espectros de EDX, Figura 5.10(a) e o mapeamento dos elementos, Figura 4.10(b), depois do processo de obtenção dos óxidos de titânio e vanádio, mostraram a presença dos principais elementos dos filossilicatos (Si, Al, Mg, O) acrescido da presença do titânio (Ti) e vanádio (V). Ademais, foi possível notar uma distribuição uniforme do V em toda a superfície dos materiais em questão.

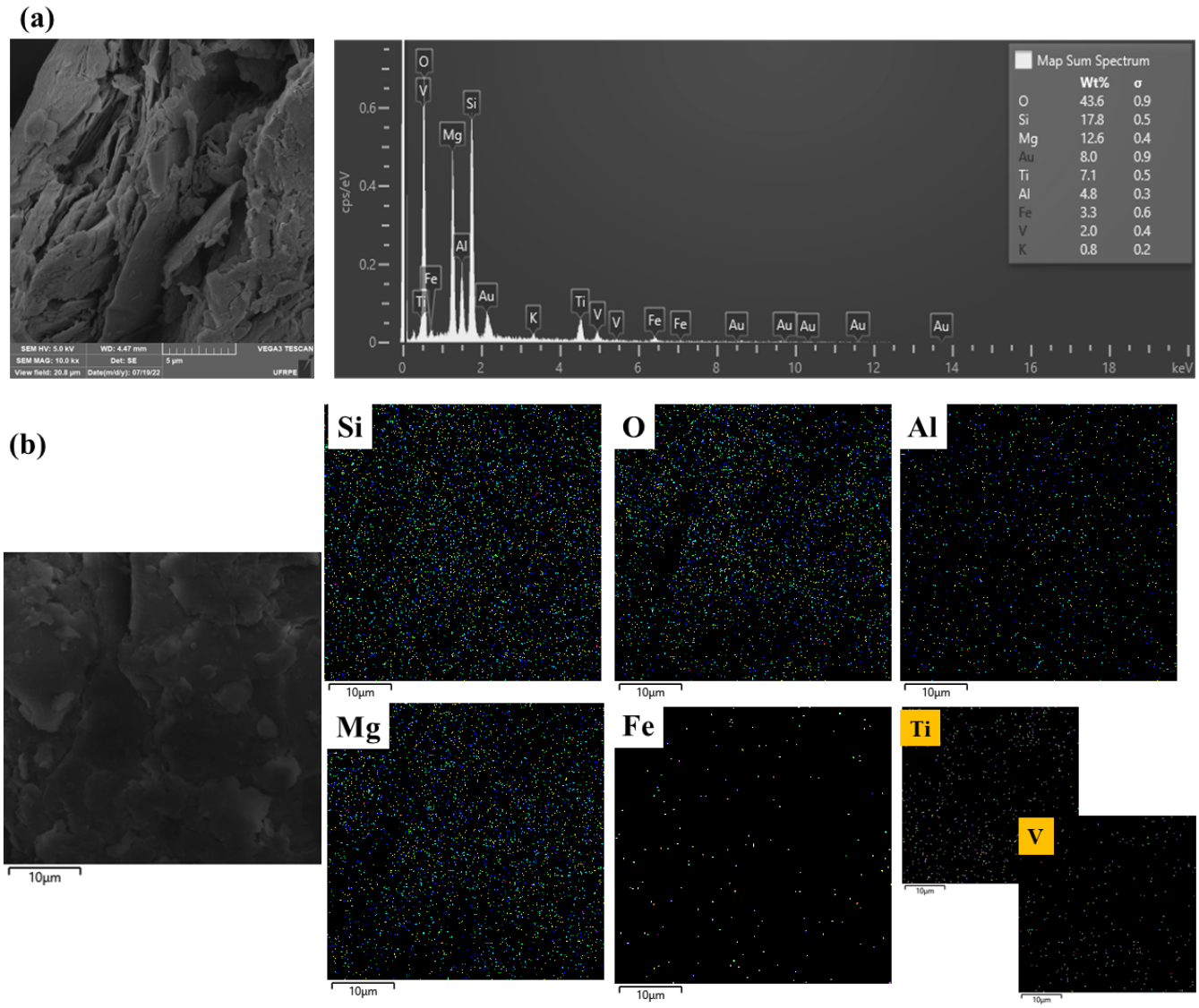
Figura 5.10 (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro EDS, em (b) mapeamento dos elementos para Bent$V_xO_yTiO_x$.



Para Verm$V_xO_yTiO_x$ também as micrografias, Figuras 5.10, apresentou uma morfologia típica de placas mesmo após modificação com os óxidos de titânio e vanádio.

Os espectros de EDX, Figura 5.11(a) e o mapeamento dos elementos, Figura 4.11(b), depois do processo de obtenção dos óxidos de titânio e vanádio, mostraram a presença dos principais elementos dos filossilicatos (Si, Al, Mg, O) acrescido da presença do titânio (Ti) e vanádio (V).

Figura 5.11 (a) imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro ED*S*, em (b) mapeamento dos elementos para Verm$V_xO_yTiO_x$.



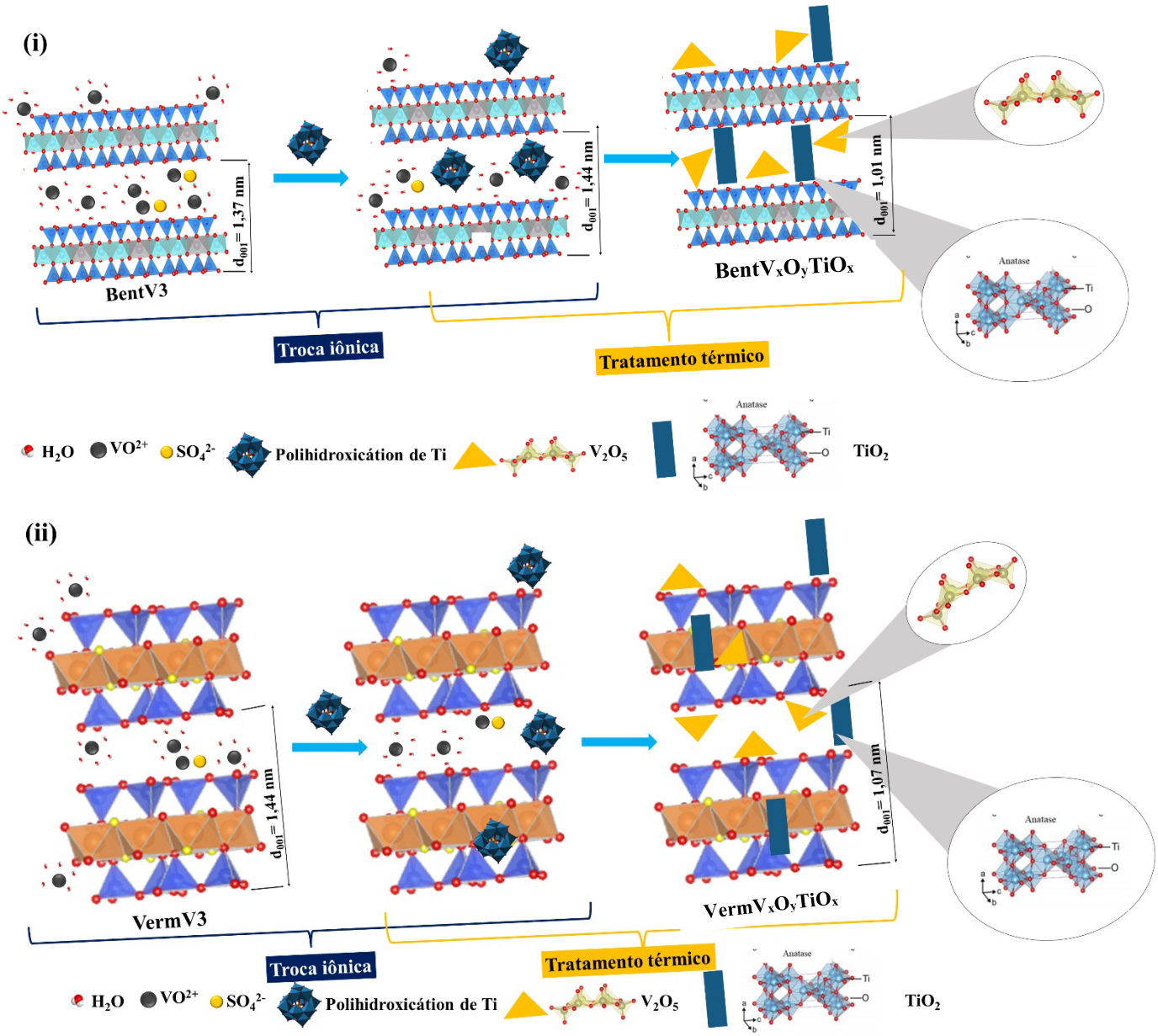
5.3.1.4 Proposta de mecanismo e interação

Os resultados obtidos indicam que em Bent$VV_xO_yTiO_x$ houve o processo de pilarização, considerando tanto o aumento na área superficial como a distribuição de poros, típicos de argilas pilarizadas com espécies de titânio (**subitem 5.3.1.1**). Considerando os íons vanadila remanescentes na região interlamelar após a troca com o polihidroxicáiton, é possível que após o tratamento térmico o óxido de vanádio tenha se formado associado aos pilares. O V_2O_5 também deve estar distribuído por toda a superfície do filossilicato. Tais observações podem ser constatadas tendo em vista os resultados de difração de raios – X que apresentaram picos característicos dos dois óxidos em questão (**subitem 5.3.1.1**), além do que, as imagens de MEV

apontaram a distribuição uniforme tanto de vanádio quanto de titânio (**subitem 5.3.1.3**) em Betn$V_xO_yTiO_x$. A formação do material híbrido está demonstrada na Figura 5.12(i).

Para Verm$V_xO_yTiO_x$ o processo de pilarização não aconteceu, é o que demostra as análises texturais. No entanto, a formação dos óxidos de titânio e vanádio foram constatadas na difração de raios – X por picos característicos das fases desejadas, demonstrado no **subitem 5.3.1.1**. No caso deste material é possível que os óxidos tenham se formado ancorados na superfície e na região de borda. A formação dos óxidos em Verm$V_xO_yTiO_x$ está representada na Figura 5.12(ii).

Figura 5.12: Mecanismo para a obtenção de (i) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (ii) Verm$V_xO_yTiO_x$.



5.3.2 Adsorção da tetraciclina e ensaios de fotoestabilidade

Todos os dados em relação aos ensaios de fotoestabilidade estão apresentados na Tabela 5.2. Após o processo de adsorção durante 24 h sob proteção de luz, os argilominerais *in natura* e modificados, nessa ordem, apresentaram uma incorporação de 165,70 e 59,63 mg g^{-1} 43,94 e 64,0 mg g^{-1} para a bentonita e a vermiculita, respectivamente. Nesse sentido, enquanto que para a bentonita a modificação desfavoreceu o processo de adsorção do fármaco, a vermiculita apresentou comportamento contrário, ou seja, maior capacidade de adsorção após a modificação com os óxidos. Fato observado também nos sistemas descrito do **Capítulo 4**.

No entanto, após os ensaios de fotoestabilidade, a eficiência de degradação foi maior na benonita modificada, com degradação de 69,4% em detrimento da espécie *in natura*. Enquanto que para a vermiculita modificada, houve uma menor degradação do fámarco no material modificado em relação a matriz de partida. Fazendo um paralelo com os sistemas descritos no Capítulo anterior, foi percebido que a capacidade de degradação da TC para os sistemas mistos foi inferior. Tal fato, pode estar relacionado a presença dos inúmeros valores de *gap* secundários observados, a excitação eletrônica para a geração de espécies reativas pode não durar tempo suficiente para uma degradação mais efetiva.

Tabela 5.2: TC adsorvida e remanescente nas matrizes i **VermV$_x$O$_y$TiO$_x$** epois da irradiação.

Amostras	TC adsorvida antes da exposição a luz (mg g^{-1})	TC remanescente após a exposição a luz (mg g^{-1})	% possivelmente degradada
Bent	165,70	95,98*	42,1%
BentVTiOx	59,63	18,24*	69,4%
Verm	43,94	12,69*	71,1%
VermVTiOx	64,0	21,41*	66,6%

*Determinação por análise elementar CHN nos sólidos carregados com a TC após a irradiação por 100h.

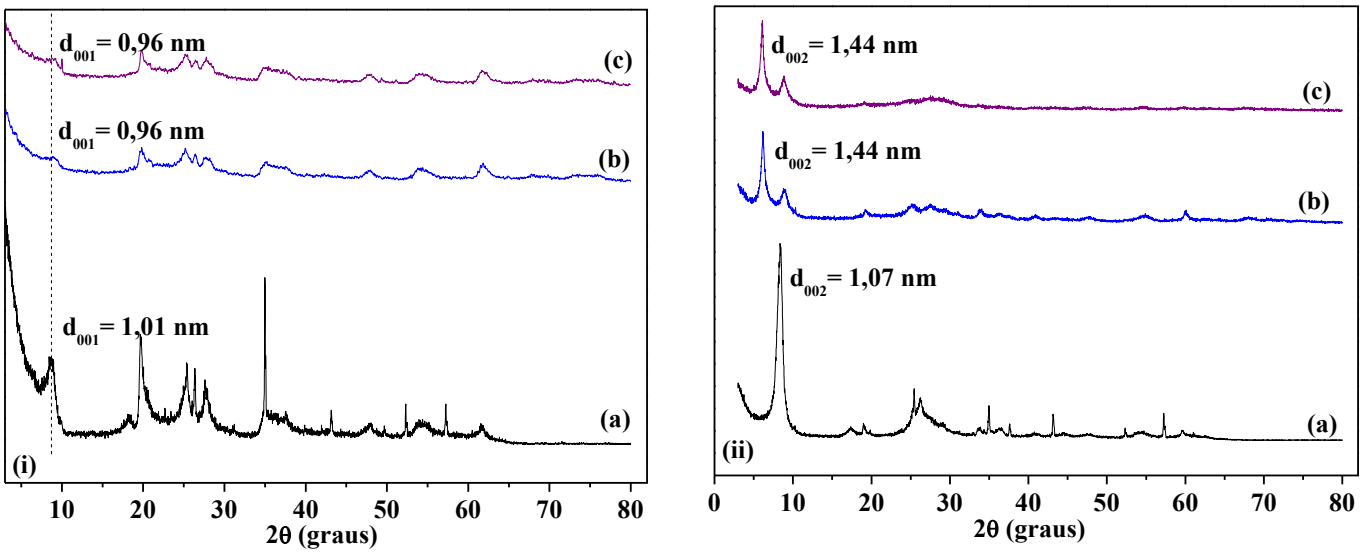
5.3.2.1 Resultados de DRX

Nos difratogramas antes e depois do ensaio de fotoestabilidade da TC nas matrizes da BentVTiOx, Figura 5.13(a), não houve um deslocamento considerável nos valores de 2 θ. O valor de 2θ referente ao plano 001 ocorreu em 9,11° e d_{001} de 0,96 nm. Entretanto o alargamento e uma redução na intensidade dos picos, podem sugerir uma diminuição da cristalinidade e

indicam a interação do fármaco no interior da região interlamelar e na superfície de borda (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013b).Medidas adicionais de DRX em baixo ângulo são necessárias para complementar os resultados obtidos.

No caso de Verm$V_xO_yTiO_x$, Figura 5.13(b), observa-se um deslocamento para menores valores de 2θ no plano d_{002} passando de 8,23 para 6,13° tendo como consequência o aumento do espaçamento basal que passou de 1,07 para 1,44 nm. A possibilidade de expansão na vermiculita, pode ser resultado no novo balanço de cargas da superfície com a presença dos dois óxidos. A alta carga superficial da vermiculita pode ser considerado um entrave para a intercalação, tal fato é evidente nos sistemas descritos no **Capítulo 4**, tanto para a material *in natura*, quanto modificada com óxido de vanádio. Diante disso, considerando a formação dos óxidos na superfície de borda desse filossilicato e o novo balanço de carga do material modificado, o resultado observado indica a intercalação da molécula de TC na região interlamelar da vermiculita.

Figura 5.13: Difratogramas para (i) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (ii) Verm$V_xO_yTiO_x$, (a) de partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o teste de fotoestabilidade.

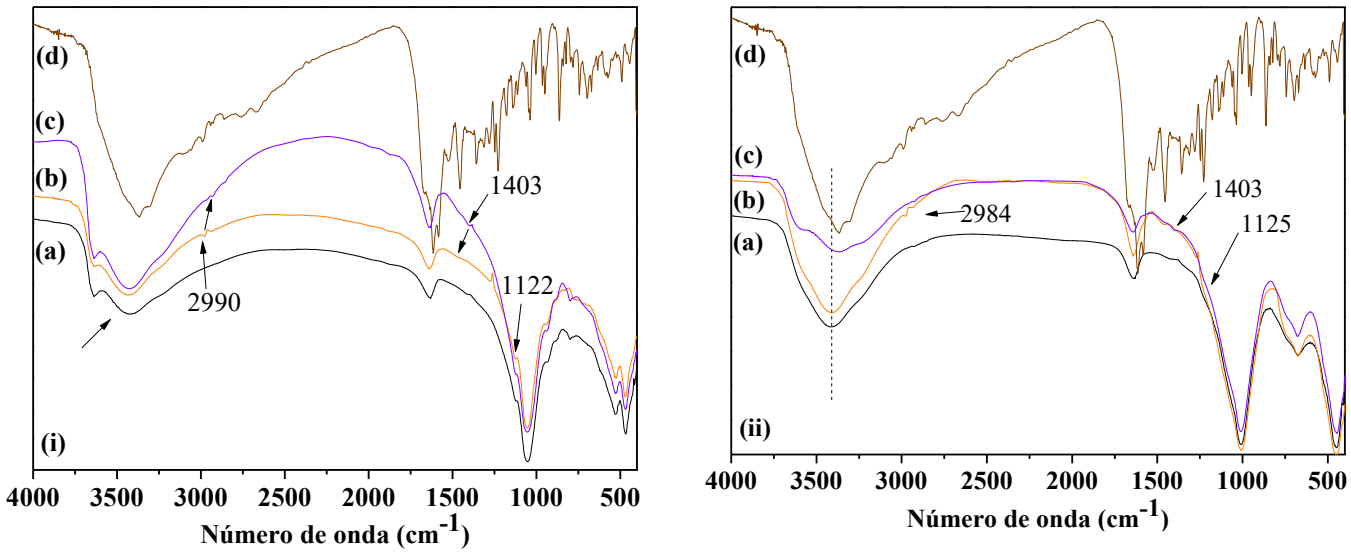


5.3.2.2 Espectros de FTIR

Os espectros FTIR são apresentados na Figura 5.14 e relacionam as amostras após a adsorção da TC. Percebe-se que algumas bandas características do fármaco ficaram evidentes uma banda de baixa intensidade referente a deformação C–H de aromáticos na região de 2990/2984 cm^{-1} (SILVERSTIEN; WEBSTER, 2000) e na região de 1403 cm^{-1} correspondente a vibração C=C da estrutura molecular da TC (OLIVEIRA, *et al.*, 2020). Em 1122/1125 cm^{-1},

referente ao estiramento C–N podendo estar em sobreposição com as bandas da estrutura do material, (CERVINI *et al.*, 2016). Não houve deslocamento na banda referente a deformação O–H, que permaneceu em 1632/1645 cm^{-1}. Em 3637/3612 e 3416 cm^{-1} a banda correspondente a estiramento associado ao O–H estrutural, (JOSHI *et al.*, 2009) resultado que passa a ser também associado ao O–H da estrutura da TC e de possíveis fotoprodutos gerados após a irradiação (OLIVEIRA, *et al.*, 2020).

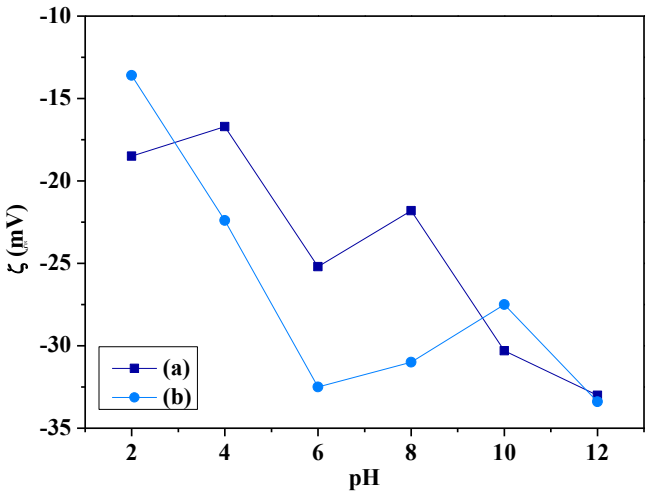
Figura 5.14: Espectros na região do infravermelho para (i) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (ii) Verm$V_xO_yTiO_x$ de (a) partida, (b) após adsorção da TC e (c) após o processo de irradiação. Em todos os casos, (d) é o espectro referência correspondente a TC.



5.3.2.3 Proposta de mecanismo

De acordo com as medidas do potencial zeta (ζ) (Figura 5.15), a carga superficial foi sempre negativa em meio aquoso, como esperado para partículas com cargas estruturais negativas. Mesmo depois da presença do óxido na superfície, a densidade de carga permaneceu negativa, muito embora tendo apresentando uma carga superficial menor que nos sólidos de partida.

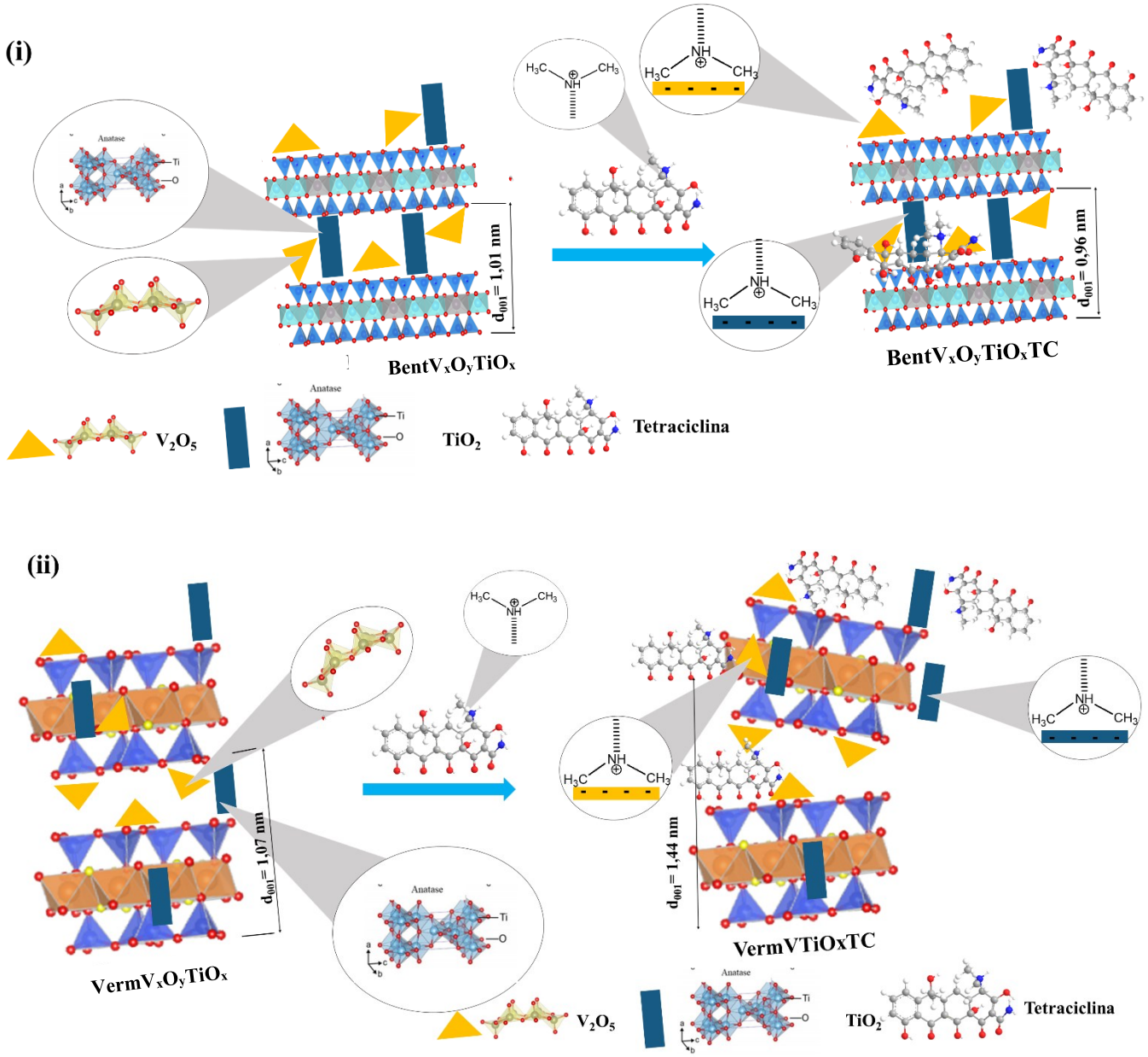
Figura 5.15: Resultaods de medidas de potencial zeta para (a) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (b) Verm$V_xO_yTiO_x$.



Tendo em vista que os espetros de infravermelho não trouxeram tantas mudanças após a interação com a TC e considerando os dados obtidos nas caracterizações dos sólidos modificados antes da interação do fármaco, em Bent$V_xO_yTiO_x$ a molécula da TC pode interagir por atração eletrostática entre o grupo protonado do fármaco e a superfície negativa do material, como aponta os dados de PCZ, conforme apresentado na Figura 5.16(i). O mesmo tipo de interação parece ser a forma majoritária no caso da Verm$V_xO_yTiO_x$, Figura 5.16(ii), interação eletrostática do grupo protonado aom a superfície negativa do argilomineral modificado.

No entanto, o fármaco pode interagir também a partir de ligação de hidrogênio tanto com a superfície oxigenada dos óxidos e na região de borda nos grupos OH da matriz do filossilicato (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013b).

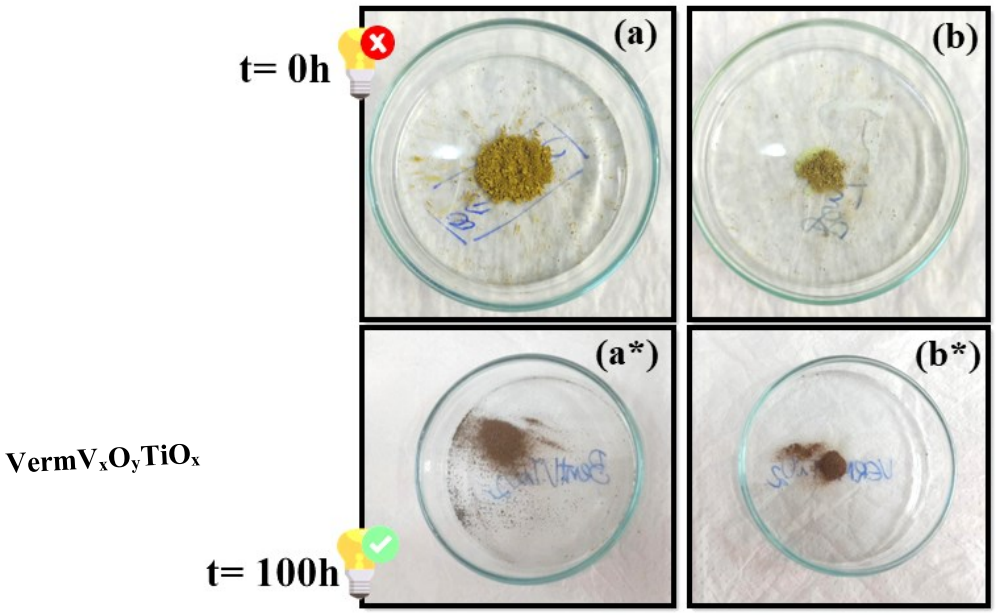
Figura 5.16: Esquema de interação entre (i) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (ii) Verm$V_xO_yTiO_x$ e a TC.



4.3.2.4 Ensaios de fotoestabilidade da TC adsorvida nas matrizes inorgânicas

Após o ensaio de fotoestabilidade, no qual os sólidos foram expostos a luz UVC por um período de 100 h, foi possível perceber o escurecimento dos sólidos que apresentavam cor amarelada antes da exposição, conforme mostrado na Figura 5.17.

Figura 5.17: Fotografias dos sólidos carregados com a TC em que (a) Bent$V_xO_yTiO_x$ e (b) Verm$V_xO_yTiO_x$. Em todos os casos (*) corresponde aos sólidos após o ensaio de fotoestabilidade.



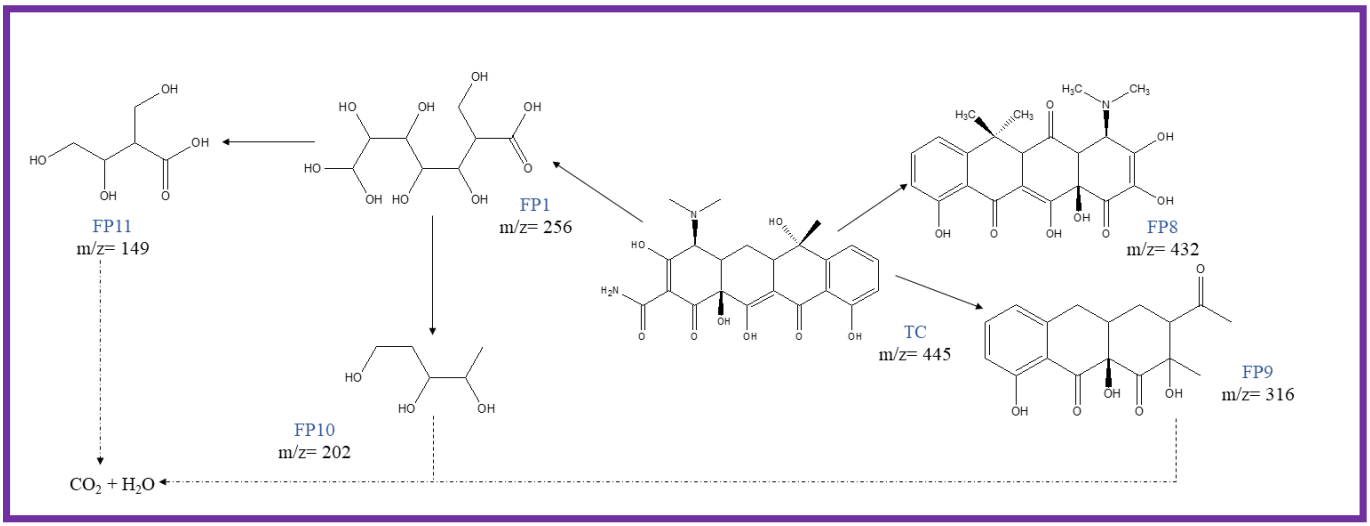
Os sólidos irradiados foram novamente trocados com íon do CTAB para que dessorvesse o material remanescente da TC. A solução resultado do processo foi analisada HPLC/MS afim de identificar possíveis fotoprodutos do fármaco resultado da exposição no teste de fotoestabilidade cujos resultados estão apresentados na Figura MS1(e) (**APÊNDICE C**).

De acordo com os espectros, foi possível notar a formação de moléculas menores expressadas na razão massa/carga (m/z) e novamente identificadas como FP. O pico referente ao agente de dessorção, CTAB (em torno m/z= 122) é percebido no espectro de massa. Os possíveis fotoprodutos gerados estão indicados na Tabela MS4 (**APÊNDICE E)**.

A formação dos fotoprodutos estão ilustrados na Figura 5.18. Considerando a literatura e os sinais experimentais obtidos pode-se dizer que é provável que as moléculas de TC tenham sido incialmente atacadas por espécies $\cdot O^{2-}$ levando a um desprendimento de grupos metila [FP8] (JEONG *et al.*, 2010) e hidroxila [FP9] (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019), seguida da perda do grupo N-dimetil, havendo a clivagem do anel, seguida da hidroxilação [FP1] (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019) (CHEN, YONG *et al.*, 2011) . As espécies reativas de oxigênio são possivelmente formadas a partir de oxigênio adsorvido, considerando que o processo não aconteceu em atmosfera inerte. Já o radical OH^- e a formação de H^+ podem partir da água adsorvida na superfície dos filossilicatos. A partir de

mais processos de oxidação a clivagem das ligações podem acontecer gerando fotoprodutos menores (CHEN, YONG *et al.*, 2011) como a quebra de [FP1] em [FP10] e [FP11] (WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU, 2019).

Figura 5.18: Proposta de formação dos fotoprodutos (FP) a partir da TC adsorvida nos filossilicatos modificados com óxidos de titânio e vanádio.



5.4 CONCLUSÕES

Foi possível perceber que os sistemas mistos foram obtidos, apresentando tanto a fase ortorrômbica do V_2O_5 como a fase anatase do TiO_2, concordantes tanto com os difratogramas quanto com os picos do espectro XPS. Para tanto, a importância do estudo da temperatura em câmara quente foi primordial na otimização da síntese, a rota otimizada a partir de um processo troca catiônica com o polihidroxicátion de titânio na matriz já trocada com íons vanadila, seguida de tratamento térmico a 500 °C por 6 h. Além disso, o mapeamento via EDS indicou a distribuição uniforme na superfície das matrizes de $BentV_xO_yTiO_x$ e de $VermV_xO_yTiO_x$ e a análise textural para a $BentV_xO_yTiO_x$ parece típica de materiais pilarizados com espécies de titânio, tanto em relação ao perfil de adsorção/dessorção de N_2, quanto ao aumento significativo da área superficial que passou de 26 $m^2\ g^{-1}$ em BentV3 para 128 $m^2\ g^{-1}$ em $BentV_xO_yTiO_x$ (TRIGUEIRO; RODRIGUES; *et al.*, 2018), fato que não aconteceu com a vermiculita que teve sua área reduzida de 12 $m^2\ g^{-1}$ em VermV3 para 5 $m^2\ g^{-1}$ em $VermV_xO_yTiO_x$.

Em relação a adsorção e fotoestabilidade da TC, os materiais modificados apresentaram comportamento antagônico. Enquanto que para $BentV_xO_yTiO_x$ foi possível notar uma menor adsorção em comparação com o material *in natura* de 165,7 para 59,6 mg g^{-1} para Bent-Na^+ e $BentV_xO_yTiO_x$, respectivamente, a $VermV_xO_yTiO_x$ apresentou um melhor

desempenho na adsorção em comparação com o filossilicato *in natura*, passando de 43,9 para 64,0 mg g^{-1} em Verm e VermVTiOx, respectivamente.

Em relação a fotoestabilidade, Bent$V_xO_yTiO_x$ apresentou um melhor desempenho na fotodegradação, continuando Bent-Na^+ um bom agente de blindagem da TC. Verm, por sua vez, apresentou melhor desempenho na fotodegradação em comparação com Verm$V_xO_yTiO_x$.

Fazendo um paralelo com os sistemas do **Capítulo 4**, tem-se com melhores desempenhos na fotodegradação VermV_xO_y (94,8%), seguido de BentV_xO_y (89,5%), Verm (71%), Bent$V_xO_yTiO_x$ (69,4%), Verm$V_xO_yTiO_x$ (66,6%) e Bent (42%). Diante disso, compreende-se que Mt *in natura* blinda a molécula de TC protegendo esse fármaco da ação da luz, enquanto e que a presença de óxidos nessas matrizes favorece a degradação da TC em curtos tempos de exposição a luz UV, ou seja, a presença de espécies de vanádio e titânio, embora desfavoreça a adsorção, se tornam fotocatalisadores eficientes.

A Verm, por sua vez, já apresenta capacidade de fotodegradar a TC tendo em vista que a interação desse fármaco com a matriz desse filossilicato é primordialmente na superfície de borda, deixando assim a TC exposta a luz, justificando sua ineficiência na fotoestabilidade do fármaco adsorvido na sua superfície. As modificações tanto em VermV_xO_y, quanto em Verm $V_xO_yTiO_x$, por outro lado, favorecem a adsorção da TC.

Para os sistemas mistos, a formação de fotoprodutos com menores massas foram observadas, o que pode indicar uma melhor eficiência no processo de fotodegradação.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS FUTURAS

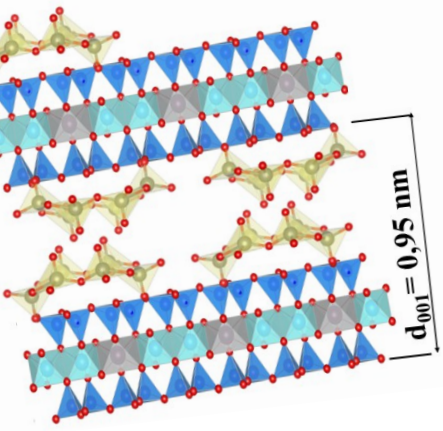
CAPÍTULO 6: PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando os resultados desse estudo, é perceptível várias possibilidades de pesquisa utilizando filossilicatos lamelares modificados com espécies inorgânicas, como por exemplo, óxidos de vanádio e sistemas mistos de titânio e vanádio. Os sistemas apresentados aqui são inéditos e a possibilidade de investigação não se esgota. O presente trabalho mostrou que a sinergia de materiais inorgânicos pode favorecer processos e desfavorecer outros.

No Capítulo 3, a obtenção de bentonitas trocadas com íons vanadila apresentaram propriedades adsorventes superiores a matriz *in natura*, especificamente para baixas concentrações de cloridrato de amilorida em meio aquoso.

Nesse sentido, para esses sistemas tem-se como perspectivas para novos estudos:

1. Avaliar a fotoestabilidade dos sistemas bentonita/vanadila/amilorida no estado sólido;
2. Monitorar a geração de fotoprodutos;
3. Testes de toxicidade do material incorporado com a amilorida e seus possíveis fotoprodutos após a exposição a luz;
4. Estudar a adsorção de outros fármacos nos sistemas propostos;
5. Obter a vermiculita trocada com íons vanadila e avaliar a adsorção da amilorida.



No **Capítulo 4**, a síntese de pentóxido de vanádio ancorado na superfície da bentonita e da vermiculita trouxeram duas situações, enquanto que para Bent-Na^+ a modificação desfavoreceu o processo de adsorção da tetraciclina, para a Verm foi o contrário. Ademais, nos dois casos a modificação com o óxido de vanádio favoreceu o processo de degradação da tetraciclina adsorvida nesses materiais.

Para esses sistemas as perspectivas são as seguintes:

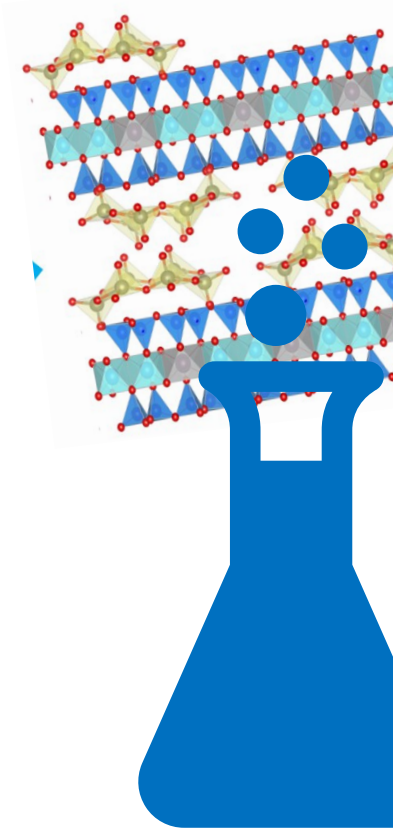
1. Avaliar a toxicidade dos fotoprodutos gerados após a exposição a luz;
2. Considerando os argumentos da problemática (exposição de bactérias a agentes antimicrobianos adsorvidos em solos argilosos e a presença desses CE's no solo), testes de fitotoxicidade podem ser um estudo adicional;
3. Estudar a fotoestabilidade dos sistemas carregados na luz visível;

4. Avaliar a adsorção e estudo de fotoestabilidade com outras moléculas da classe das tetraciclinas e com outros CE's.

Para os sistemas mistos (titânio e vanádio) nas matrizes dos dois filossilicatos, **Capítulo 5**, percebe-se para Bent um desfavorecimento no processo adsortivo para a Bent e um melhor desempenho percentual na degradação da TC. Para Verm notou-se o inverso, enquanto que a modificação não favoreceu a fotodegradação, a adsorção de TC foi maior para o material modificado em detrimento da matriz *in natura*.

Para esses sistemas tem-se as seguintes perspectivas:

1. Avaliar o comportamento das matrizes pilarizadas com óxido de titânio para efeito comparativo;
2. Submeter os sólidos carregados com a TC a luz visível para testes de fotoestabilidade em virtude do tempo de exposição;
3. Avaliar a adsorção de outras moléculas da classe da TC e outros fármacos;
4. Sintetizar de forma inversa os sistemas mistos (primeiro o polihidroxicátion de titânio e depois os íons vanadila) e avaliar a formação desses híbridos.



CAPÍTULO 7

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

CAPÍTULO 7: REFERENCIAL

ABAFE, Ovokeroye A; GATYENI, Pumza; MATIKA, Lungile. Food Additives & Contaminants : Part A A multi-class multi-residue method for the analysis of polyether ionophores , tetracyclines and sulfonamides in multi-matrices of animal and aquaculture fish tissues by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Additives & Contaminants: Part A*, v. 37, n. 3, p. 438–450, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, ANM. *Ministério de Minas e Energia*.

AGUIRRE-MARTÍNEZ, Gabriela V. *et al.* Response of gene expression in zebrafish exposed to pharmaceutical mixtures: Implications for environmental risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 142, n. November 2016, p. 471–479, 2017.

AKHBARIZADEH, Razegheh *et al.* Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: A review of the recent scientific literature. *Journal of Hazardous Materials*, v. 392, n. November 2019, p. 122271, 2020.

ALI, Wajid *et al.* Morphological control of 1D and 3D TiO 2 nanostructures with ammonium hydroxide and TiO 2 compact layer on FTO coated glass in hydrothermal synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, v. 214, p. 48–55, 2018.

ALMEIDA, G. A.; WEBER, R. R. Fármacos na represa Billings. *Revista Saúde e Ambiente*, v. 6, n. 2, p. 7–13, 2005.

AMILWIDE, Dale J. Amiloride : transport a molecular probe of sodium in tissues and cells. 2021.

ARFAOUI, J. *et al.* Vanadium supported on sulfated Ti-pillared clay catalysts: Effect of the amount of vanadium on SCR-NO by NH3activity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 174, n. B, p. 1263–1266, 2008.

ARFAOUI, Jihene *et al.* Novel Vanadium supported onto mixed Molybdenum-Titanium Pillared Clay catalysts for the low temperature SCR-NO by NH3. *Chemical Engineering Journal*, 2017.

ARISTILDE, Ludmilla; LANSON, Bruno; CHARLET, Laurent. Interstrati fi cation Patterns from the pH-Dependent Intercalation of a Tetracycline Antibiotic within Montmorillonite Layers. 2013.

ARSAND, Juliana Bazzan *et al.* Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 738, p. 139781, 2020.

AUS DER BEEK, Tim *et al.* Pharmaceuticals in the environment - Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.

AWWAD, Mohammad *et al.* Removal of amoxicillin and cefuroxime axetil by advanced membranes technology, activated carbon and micelle–clay complex. *Environmental Technology*, v. 36, n. 16, p. 2069–2078, 2015.

BAHRANOWSKI, K. *et al.* [Ti,Zr]-pillared montmorillonite - A new quality with respect to

Ti- and Zr-pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 202, n. C, p. 155–164, 2015.

BALEK, V; POYATO, J. THERMAL BEHAVIOUR OF GROUND VERMICULITE *. v. 88, p. 819–823, 2007.

BARBOOTI, M. M. *et al.* Oxytetracycline sorption onto Iraqi montmorillonite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 11, n. 1, p. 69–76, 2014.

BARBOSA, Lorrana Vietro *et al.* Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*, v. 246, p. 133–142, 2015.

BARTHOS, Rï¿½bert *et al.* Structure and activity of Pd/V2O5/TiO2catalysts in Wacker oxidation of ethylene. *Applied Catalysis A: General*, v. 531, p. 96–105, 2017.

BEHERA, S. K.; OH, S. Y.; PARK, H. S. Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 9, n. 1, p. 85–94, 2012.

BEKE, Szabolcs. A review of the growth of V2O5films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 6, p. 1761–1771, 2011.

BEL HADJLTAIEF, Haithem *et al.* Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO<inf>2</inf> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 315, p. 25–33, 2016.

BELHOUCHET, Nassima *et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using new calcite/titania nanocomposites*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2019.

BELVER, C. *et al.* Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine. *Catalysis Today*, v. 280, p. 21–28, 2017.

BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Titania-clay heterostructures with solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176-177, p. 278–287, 2015.

BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Zr-doped TiO2 supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 322, p. 233–242, 2017.

BENNETT, Thomas D. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal–organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, [S.d.].

BERGAYA, F.; LAGALY, G. *General introduction: Clays, clay minerals, and clay science*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2013a. v. 5.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. *Introduction to Pure Clay Minerals*. [S.l: s.n.], 2013b. v. 5.

BERGAYA, Faïza; JABER, Maguy; LAMBERT, Jean-François. Clays and clay minerals. In: GALIMBERTI, MAURIZIO (Org.). . *Rubber-Clay Nanocomposites*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 1–44.

BHARTI, Bandna *et al.* Formation of oxygen vacancies and Ti 3 + state in TiO 2 thin film and

enhanced optical properties by air plasma treatment. *Nature Publishing Group*, n. August, p. 1–12, 2016.

BISWAS, Bhabananda *et al.* Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, v. 48, n. 14, p. 3740–3770, 2019.

BIZI, M.; EL BACHRA, F. E. Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technology*, v. 362, p. 323–333, 2020.

BRACK, Werner *et al.* The SOLUTIONS project: Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. *Science of the Total Environment*, v. 503-504, p. 22–31, 2015.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K.G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, v. 1, n. C, p. 19–86, 2006.

BRIGATTI, M.F.; GALÁN, E.; THENG, B.K.G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Org.). . *Handbook of Clay Science*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. v. 5. p. 21–81.

BRITO, Deoclecio F. *et al.* Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018.

CALVERT, Jack G. Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommentations 1990). *Pure and Applied Chemistry*, v. 62, n. 11, p. 2167–2219, 1990.

CALZA, P *et al.* Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water. v. 48, p. 315–320, 2008.

CAMPANHA, Mariele B. *et al.* A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2015.

CARDOSO, Monsueto *et al.* Applied Clay Science Understanding the e ff ect of UV light in systems containing clay minerals and tetracycline. *Applied Clay Science*, v. 183, n. August, p. 105311, 2019.

CARDOSO, Natali F. *et al.* Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *DES*, v. 269, n. 1-3, p. 92–103, 2011.

CARRADO, K. A. *et al.* Chapter 4 Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. *Developments in Clay Science*, v. 1, n. C, p. 115–139, 2006.

CASTRO, Ítalo Braga. Improper environmental sampling design bias assessments of coastal contamination. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 24, 2019.

CAVALCANTI, Graycyelle R S *et al.* Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018.

CAVALCANTI, Graycyelle R.S. *et al.* Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release

systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 176, p. 249–255, 2019.

CERVINI, Priscila *et al.* Thermal decomposition of tetracycline and chlortetracycline. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.

CHAHARDAHMASOUMI, Shiva *et al.* Modified montmorillonite nanosheets as a nanocarrier with smart pH- responsive control on the antimicrobial activity of tetracycline upon release. *Applied Clay Science*, v. 178, n. January, p. 105–135, 2019.

CHAN, YL; PUNG, SY; SREEKANTAN, Srimala. Synthesis of V2O5 Nanoflakes on PET Fiber as Visible-Light-Driven Photocatalysts for Degradation of RhB Dye. *Journal of Catalysts*, v. 2014, 2014.

CHANG, Po Hsiang *et al.* Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 46, n. 1, p. 27–36, 2009.

CHANG, Po-hsiang *et al.* Applied Clay Science Adsorption of tetracycline on 2 : 1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, v. 67-68, p. 158–163, 2012.

CHANG, Po-Hsiang *et al.* Mechanism of amitriptyline adsorption on Ca-montmorillonite (SAz-2). *Journal of Hazardous Materials*, v. 277, p. 44–52, 2014.

CHAUHAN, Manisha; SAINI, Vipin K; SUTHAR, Surendra. Enhancement in selective adsorption and removal ef fi ciency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. *Journal of Cleaner Production*, v. 258, p. 120686, 2020a.

CHAUHAN, Manisha; SAINI, Vipin K; SUTHAR, Surindra. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay. *Journal of Porous Materials*, v. 27, p. 383–393, 2020b.

CHAUHAN, Manisha; SAINI, Vipin K; SUTHAR, Surindra. Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, p. 122832, 2020c.

CHAVES, Marisa de Jesus Silva *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, v. 734, p. 139374, 2020.

CHEN, Qiuqiang *et al.* Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. *Separation and Purification Technology*, v. 71, n. 3, p. 315–323, 2010.

CHEN, Yong *et al.* Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation. v. 197, p. 81–87, 2008.

CHEN, Yong *et al.* Photoproducts of tetracycline and oxytetracycline involving self-sensitized oxidation in aqueous solutions : E ff ects of Ca2+ and Mg2+. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 10, p. 1634–1639, 2011.

CHENG, Min *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 582–598, 2016.

CHINE, M. K.; SEDIRI, F.; GHARBI, N. Solvothermal synthesis of V4O9flake-like morphology and its photocatalytic application in the degradation of methylene blue. *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 11, p. 3422–3426, 2012.

CHMIELARZ, Lucjan *et al.* Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNOx process. *Applied Clay Science*, v. 49, n. 3, p. 156–162, 2010.

CHO, Sung Hun *et al.* Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters on formation of different TiO2nanostructures. *Catalysis Today*, v. 266, p. 46–52, 2016.

CHOPRA, Ian; ROBERTS, Marilyn. Tetracycline Antibiotics : Mode of Action , Applications , Molecular Biology , and Epidemiology of Bacterial Resistance. v. 65, n. 2, p. 232–260, 2001.

CUI, Kang-ping *et al.* Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Cu-Doped MIL-101 (Fe) Loaded Diatomite Heterogeneous Fenton Catalyst. *Nanomaterials*, v. 12, p. 1–15, 2022.

DE ALMEIDA, Carlos A.A. *et al.* Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 21, p. 17192–17201, 2015.

DE ALMEIDA, Carlos Alberto A. *et al.* Determination of anti-anxiety and anti-epileptic drugs in hospital effluent and a preliminary risk assessment. *Chemosphere*, v. 93, n. 10, p. 2349–2355, 2013.

DE ANDRADE, Júlia R. *et al.* Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 9, p. 3103–3127, 2018.

DE AQUINO, Sérgio Francisco; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

DEL MAR ORTA, María *et al.* Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies. *Applied Clay Science*, v. 173, n. July 2018, p. 107–114, 2019.

DJELLABI, R. *et al.* Photoactive TiO2-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 295, p. 57–63, 2015.

DOHRMANN, Reiner. Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. *Applied Clay Science*, v. 34, n. 1-4, p. 31–37, 2006.

DOTTO, Guilherme Luiz *et al.* Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química nova*, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

FATIMAH, Is *et al.* Composites of TiO2-aluminum pillared montmorillonite: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 50,

n. 4, p. 588–593, 2010.

FATIMAH, Is; WIJAYA, Karna; NARSITO. Microwave assisted preparation of TiO2/Al-pillared saponite for photocatalytic phenol photo-oxidation in aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, n. 2, p. 228–232, 2015.

FEI, Hai Long *et al.* Synthesis of hollow V_2O_5 microspheres and application to photocatalysis. *Solid State Sciences*, v. 10, n. 10, p. 1276–1284, 2008.

FERREIRA, Aldo Pacheco. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems Cafeína como indicador ambiental prospectivo para avaliar ecossistemas aquáticos urbanos. *Methods*, v. 21, n. 6, p. 1884–1892, 2005.

FÖLDVÁRI, Mária. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*. [S.l: s.n.], 2011. v. 213.

FRANÇA, D B *et al.* Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. *Chemosphere*, p. 125109, 2019.

GAILLARD, Tiphaine; MADAMET, Marylin; PRADINES, Bruno. Tetracyclines in malaria. *Malaria Journal*, p. 1–10, 2015.

GALY, Jean. JEAN GALY* Centre d'Elaboration de Mate'riaux et d'Etudes Structurales-Laboratoire d'optique Electronique du CNRS, 29 Rue Jeanne Marvig, 31400 Toulouse, France. p. 229–245, 1992.

GAO, Xiaohan; XU, Jie. A new application of clay-supported vanadium oxide catalyst to selective hydroxylation of benzene to phenol. *Applied Clay Science*, v. 33, n. 1, p. 1–6, 2006.

GÓMEZ-PACHECO, C. C. *et al.* Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 89–95, 2012.

GONZÁLEZ, Beatriz *et al.* Applied Clay Science Photocatalytic degradation of trimethoprim on doped Ti-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 167, n. October 2018, p. 43–49, 2019.

GOPAL, Geetha *et al.* Photo-Assisted Removal of Tetracycline Using Bio-Nanocomposite-Immobilized Alginate Beads. 2019.

GUÉGAN, Régis *et al.* Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes. *Chemosphere*, v. 239, 2020.

GUERRERO-PÉREZ, M. Olga. Supported, bulk and bulk-supported vanadium oxide catalysts: A short review with an historical perspective. *Catalysis Today*, v. 285, p. 226–233, 2017.

GÜNISTER, Ebru *et al.* Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 3, p. 358–365, 2007.

HACHISU, Takuma *et al.* Preparation of anatase phase titanium dioxide film by non-aqueous electrodeposition. *Electrochemistry Communications*, v. 65, p. 5–8, 2016.

HAGGERTY, James E.S. *et al.* High-fraction brookite films from amorphous precursors.

Scientific Reports, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

HANAOR, Dorian A.H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HARRAZ, H. Z.; HAMDY, M. M. Interstratified vermiculite-mica in the gneiss-metapelite-serpentinite rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. *Journal of African Earth Sciences*, v. 58, n. 2, p. 305–320, 2010.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HENRY, T. B.; BLACK, M. C. Acute and chronic toxicity of fluoxetine (selective serotonin reuptake inhibitor) in western Mosquitofish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 54, n. 2, p. 325–330, 2008.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. *O processo sol-gel: uma visão físico-química*. *Química nova*. [S.l: s.n.]. , 1995

HUO, Mingyuan *et al.* A facile method of preparing sandwich layered TiO2in between montmorillonite sheets and its enhanced UV-light photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 358, p. 121–129, 2018.

HURTADO, Lourdes *et al.* Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu / Fe- PILC under circumneutral pH conditions. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, v. 373, n. December 2018, p. 162–170, 2019.

IDE, Alessandra *et al.* Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 18, n. 2, p. 201–211, 2013.

IUPAC. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2014.

JALALY, Maisam; GOTOR, Francisco José; SAYAGUÉS, María Jesús. Nanostructured vanadium carbonitride prepared by combustion synthesis during mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 763, p. 18–24, 2018.

JAYARAJ, Santhosh Kumar *et al.* Enhanced photocatalytic activity of V2O5nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 85, n. April, p. 122–133, 2018.

JEFFERYS, E. G. The Stability of Antibiotics in Soils. n. 1952, p. 295–312, 1952.

JEONG, Joonseon *et al.* Degradation of tetracycline antibiotics : Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation / reduction processes. *Chemosphere*, v. 78, n. 5, p. 533–540, 2010.

JIANG, Xiongzhen *et al.* Anatase and rutile in evonik aeroxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catalysis Today*, v. 300, n. May, p. 12–17, 2018.

JIANG, Zhen; KLYUKIN, Konstantin; ALEXANDROV, Vitaly. Structure, hydrolysis and diffusion of aqueous vanadium ions from Car-Parrinello molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 145, n. 11, p. 1–21, 2016.

JOSHI, Ghanshyam V. *et al.* Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of timolol maleate. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 374, n. 1-2, p. 53–57, 2009.

KARAMAN, Rafik *et al.* Removal of diclofenac potassium from wastewater using clay-micelle complex. *Environmental Technology*, v. 33, n. 11, p. 1279–1287, 2012.

KHALAF, Samer; AL-RIMAWI, Fuad; KHAMIS, Mustafa; ZIMMERMAN, Dikla; *et al.* Efficiency of advanced wastewater treatment plant system and laboratory-scale micelle-clay filtration for the removal of ibuprofen residues. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 9, p. 814–821, 2013.

KHALAF, Samer; AL-RIMAWI, Fuad; KHAMIS, Mustafa; NIR, Shlomo; *et al.* Efficiency of membrane technology, activated charcoal, and a micelle-clay complex for removal of the acidic pharmaceutical mefenamic acid. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 48, n. 13, p. 1655–1662, 2013.

KHANKHASAEVA, Sesegma Ts; DASHINAMZHILOVA, Elvira Ts; DAMBUEVA, Darima V. Applied Clay Science Oxidative degradation of sulfanilamide catalyzed by Fe / Cu / Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, v. 146, n. April 2016, p. 92–99, 2017.

KIDD, Karen A. *et al.* Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 104, n. 21, p. 8897–8901, 2007.

KLAUDIA, Świacka *et al.* Evaluation of bioconcentration and metabolism of diclofenac in mussels Mytilus trossulus - laboratory study. *Marine Pollution Bulletin journal*, v. 141, n. November 2018, p. 249–255, 2019.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, v. 1, n. C, p. 263–287, 2006.

KOMADEL, Peter. Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, v. 131, p. 84–99, 2016.

KUBACKA, A. *et al.* Nanosized Ti-V mixed oxides: Effect of doping level in the photo-catalytic degradation of toluene using sunlight-type excitation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, n. 1-2, p. 26–33, 2007.

KUMAR, S. Girish; RAO, K. S. R. Koteswara. Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*, v. 6, n. 20, p. 11574–11632, 2014.

KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009a.

KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 435–441, 2009b.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. *Clay mineral-organic interactions*. [S.l: s.n.], 2013a. v. 5.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral–organic interactions. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Org.). . *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013b. v. 5. p. 435–505.

LETAÏEF, Sadok *et al.* A colloidal route for delamination of layered solids: Novel porous-clay nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, v. 16, n. 3, p. 401–409, 2006.

LI, Xiaoyu *et al.* TiO_2 nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance. n. April, p. 1–11, 2018.

LI, Yamei *et al.* Core-shell VO_2@TiO_2 nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 1370, 2013.

LI, Zhaohui *et al.* Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, n. 2, p. 311–319, 2010.

LIMA, Diego Roberto Sousa Lima *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras : ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n° 6, p. 1043–1054, 2017.

LIMA, Luciano C. B. *et al.* Hybrid Systems Based on Talc and Chitosan for Controlled Drug Release. *Materials*, v. 12, p. 1–17, 2019.

LIN-VIEN, Daimay. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. [S.l: s.n.], 1991.

LIU, Yanxiang; ZHANG, Xu; WU, Feng. Photodegradation of bisphenol AF in montmorillonite dispersions: Kinetics and mechanism study. *Applied Clay Science*, v. 49, n. 3, p. 182–186, 2010.

LOCATELLI, Marco Antonio F.; SODRÉ, Fernando F.; JARDIM, Wilson F. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 60, n. 3, p. 385–393, 2011.

LONAPPAN, Linson *et al.* Diclofenac and its transformation products : Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International*, v. 96, p. 127–138, 2016.

LONGO, Valéria M. *et al.* First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in $SrZrO_3$ and $SrTiO_3$ perovskites. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 124, n. 5-6, p. 385–394, 2009.

LU, Laifu *et al.* A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 26, n. 12, p. 2535–2545, 2014.

LUCA, Michele De *et al.* A study of pH-dependent photodegradation of amiloride by a

multivariate curve resolution approach to combined kinetic and acid–base titration UV data. v. 137, n. October 2012, p. 5428–5435, 2015.

LUO, Yunlong *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473-474, p. 619–641, 2014.

MACHADO, Kelly C. *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 572, p. 138–146, 2016.

MACHADO, Rodrigo Strehl; RUIZ, Marcello; VIRIATO, Aírton. Furazolidone , tetracycline and omeprazole : a low-cost alternative for Helicobacter pylori eradication in children. v. 84, n. 2, p. 160–165, 2008.

MADEJOVÁ, J. *et al.* Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 10, p. 1397–1406, 1998.

MAGDA, Beretta *et al.* Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. *J. Soils Sediments*, v. 14, p. 1278–1286, 2014.

MAGDAS, D. A.; VEDEANU, N. S.; TOLOMAN, D. Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV-vis spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 428, p. 151–155, 2015.

MAGED, Ali; KHARBISH, Sherif; *et al.* Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.

MAGED, Ali; IQBAL, Jibran; *et al.* Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, n. July 2019, p. 121320, 2020.

MALAJ, Egina *et al.* Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 111, n. 26, p. 9549–9554, 2014.

MALEKSHAHI BYRANVAND, M *et al.* A Review on Synthesis of Nano-TiO2 via Different Methods. *Jns*, v. 3, p. 1–9, 2013.

MALVAR, José Luis *et al.* Simultaneous and individual adsorption of ibuprofen metabolites by a modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 189, n. March, p. 105529, 2020.

MARCOS, C.; ARANGO, Y. C.; RODRIGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 3-4, p. 368–378, 2009.
MARCUS. *IONS IN SOLUTION AND THEIR SOLVATION*. [S.l: s.n.], 2015.

MARTINEZ-COSTA, J. I. *et al.* Antagonistic, synergistic and non-interactive competitive sorption of sulfamethoxazole-trimethoprim and sulfamethoxazole-cadmium (ii) on a hybrid clay nanosorbent. *Science of the Total Environment*, v. 640-641, p. 1241–1250, 2018.

MARTINS, Mariana F.; COSTA, Patrícia G.; BIANCHINI, Adalto. Contaminant screening and tissue distribution in the critically endangered Brazilian guitarfish Pseudobatos horkelii. *Environmental Pollution*, v. 265, p. 114923, 2020.

MARTINS, Nailma De Jesus *et al.* Facile preparation of ZnO:g-C_3N_4 heterostructures and their application in amiloride photodegradation and CO_2 photoreduction. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 156798, 2020.
MAYA, S *et al.* Efficacy of tetracycline encapsulated O-carboxymethyl chitosan nanoparticles against intracellular infections of Staphylococcus aureus International Journal of Biological Macromolecules Efficacy of tetracycline encapsulated O -carboxymethyl chitosan nanoparticles against intracellular infections of Staphylococcus aureus. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 51, n. 4, p. 392–399, 2012.

MAZZO, David J. *Analytical Profiles of Drugs Substances*. [S.l: s.n.], 1986.

MENEZES, R R *et al.* Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil : Caracterização física-mineralógica. *Cerâmcia*, v. 55, p. 163–169, 2009.

MEZZELANI, M. *et al.* Ecotoxicological potential of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in marine organisms: Bioavailability, biomarkers and natural occurrence in Mytilus galloprovincialis. *Marine Environmental Research*, v. 121, p. 31–39, 2016.

MICHALIK, M; DUDEK, B. Vermiculites intercalated with Al 2 O 3 pillars and modified with transition metals as catalysts of DeNO x process. v. 137, p. 242–246, 2008.

MINERAL COMMODITY SUMMARIES. *U.S. Geological Survey*.
MINERALS, Tolclofos-methyl Clay; KATAGI, Toshiyuki. Photoinduced Oxidation of the Organophosphorus Fungicide. p. 1595–1600, 1990.

MISHRA, Amit; MEHTA, Akansha; BASU, Soumen. Clay supported TiO2 nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6088–6107, 2018.

MJEJRI, I *et al.* Tetragonal pencil-like VO 2 (R) as electrode materials for high-performance redox activities. *Ceramics International*, v. 42, n. 5, p. 6121–6128, 2016.

MJEJRI, I.; SEDIRI, F. Synthesis and electrochemical performance of hierarchical nano-vanadium oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 480, p. 191–197, 2016.

MOMINA; SHAHADAT, Mohammad; ISAMIL, Suzylawati. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. *RSC Advances*, v. 8, n. 43, p. 24571–24587, 2018.

MONTAGNER, Cassiana C. *et al.* Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 3, p. 1850–1858, 2014.

MONTAGNER, Cassiana C.; JARDIM, Wilson F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MONTEIRO, Mychelle Alves *et al.* Occurrence of Antimicrobials in River Water Samples from Rural Region of the State of Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Environmental Protection*, v. 07, n. 02, p. 230–241, 2016.

MONTEIRO, Sérgio H. *et al.* Study of spatial and temporal distribution of antimicrobial in water and sediments from caging fish farms by on-line SPE-LC-MS/MS. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, v. 51, n. 9, p. 634–643, 2016.

MOONEY, D. *et al.* An investigation of anticoccidial veterinary drugs as emerging organic contaminants in groundwater. *Science of The Total Environment*, v. 746, p. 141116, 2020.

MOORE, Douglas E. Principles and practice of drug photodegradation studies. v. 5, n. 5, p. 441–453, 2006.

MUIAMBO, Herminio F *et al.* Applied Clay Science Characterization of urea-modi fi ed Palabora vermiculite. v. 106, p. 14–20, 2015.

MULEWA, William; TAHIR, Muhammad; AMIN, Nor Aishah Saidina. MMT-supported Ni/TiO_2nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 956–969, 2017.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NEGRÓN-MENDOZA, A. S. Ramos and G. Albarrán. ENHANCE DECARBOXYLATION REACTION OF CARBOXYLIC ACIDS IN CLAY MINERALS. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 46, n. 4, p. 565–568, 1995.

NOURMORADI, Heshmatollah *et al.* Removal of Penicillin G from aqueous solutions by a cationic surfactant modified montmorillonite. *MethodsX*, v. 6, n. July, p. 1967–1973, 2019.

O'FLAHERTY, Eithne; CUMMINS, Enda. Antibiotic resistance in surface water ecosystems: Presence in the aquatic environment, prevention strategies, and risk assessment. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 23, n. 2, p. 299–322, 2017.

OKAIKUE-WOODI, Fanny E.K. *et al.* Structures and mechanisms in clay nanopore trapping of structurally-different fluoroquinolone antimicrobials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 513, p. 367–378, 2018.

OLIVEIRA, Cleibson *et al.* Zinc (II) modified hydroxyapatites for tetracycline removal : Zn (II) doping or ZnO deposition and their influence in the adsorption. *Polyhedron*, n. Ii, p. 114879, 2020.

OLIVEIRA, Tiago *et al.* Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment. *ACS Omega*, v. 3, n. 11, p. 15332–15342, 2018.

OLIVEIRA, Tiago *et al.* Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. *Chemosphere*, v. 259, 2020.

PADILLA-ORTEGA, Erika *et al.* Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake. *Applied Clay Science*, v. 130, p. 40–49, 2016.

PAROLO, M E *et al.* Tetracycline adsorption on montmorillonite : pH and ionic strength effects. v. 40, p. 179–186, 2008.

PAROLO, M. Eugenia *et al.* Adsorption and circular dichroism of tetracycline on sodium and calcium-montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 417, p. 57–64, 2013.

PAROLO, M. Eugenia *et al.* Influence of Ca^{2+} on tetracycline adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 368, n. 1, p. 420–426, 2012.

PATEL, Manvendra *et al.* Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*, v. 119, n. 6, p. 3510–3673, 2019.

PAULUS, Gabriela K.; HORNSTRA, Luc M.; MEDEMA, Gertjan. International tempo-spatial study of antibiotic resistance genes across the Rhine river using newly developed multiplex qPCR assays. *Science of the Total Environment*, v. 706, n. November 2019, p. 135733, 2020.

PEIXOTO, Eduardo Motta Alves. Vanádio. *Química Nova na Escola*, v. 24, p. 2006, 2006.

PEREIRA, Camilo D Seabra *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, v. 548-549, p. 148–154, 2016.

PERIOLI, Luana *et al.* Anionic clays for sunscreen agent safe use : Photoprotection , photostability and prevention of their skin penetration. v. 62, p. 185–193, 2006.

PIVETTA, Rhannanda Copetti *et al.* Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. *Science of the Total Environment*, v. 727, p. 138661, 2020.

PORTELA, R. *et al.* Natural silicate-TiO2hybrids for photocatalytic oxidation of formaldehyde in gas phase. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p. 560–570, 2017.

QIAO, Disi *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide / ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants. *Chemical Engineering Journal*, v. 400, n. June, p. 125952, 2020.

QUADRA, Gabrielle Rabelo *et al.* Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 2, p. 1200–1218, 2017.

RAKIĆ, Vesna *et al.* The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166, p. 185–194, 2013.

RAMÍREZ-MALULE, Howard; QUIÑONES-MURILLO, Diego H.; MANOTAS-DUQUE, Diego. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging Contaminants*, v. 6, p. 179–193, 2020.

REICHERT, Gabriela *et al.* Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, v. 255, 2019.

REIS, Eduarda O. *et al.* Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brasilian drinking water treatment plants. *Environmental Pollution*, v. 250, n. 2019, p. 773–781, 2019.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, v. 92, n. 1, p. 473–505, 2020.

RITZ, Michal; ZDRÁLKOVÁ, Jana; VALÁŠKOVÁ, Marta. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites. *Vibrational Spectroscopy*, v. 70, p. 63–69, 2014.

RIVAGLI, Elisa *et al.* Clay minerals for adsorption of veterinary FQs: Behavior and modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 738–744, 2014.

RIZZI, Vito *et al.* Commercial bentonite clay as low-cost and recyclable "natural" adsorbent for the Carbendazim removal/recover from water: Overview on the adsorption process and preliminary photodegradation considerations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 602, p. 125060, 2020.

ROSSETTO, Enederson *et al.* Bentonites impregnated with TiO_2 for photodegradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 48, n. 4, p. 602–606, 2010.

ROUSHAM, Emily K.; UNICOMB, Leanne; ISLAM, Mohammad Aminul. Human, animal and environmental contributors to antibiotic resistance in low-resource settings: Integrating behavioural, epidemiological and one health approaches. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 285, n. 1876, 2018.

RUIZ-HITZKY, Eduardo; ARANDA, Pilar. Novel architectures in porous materials based on clays. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 70, n. 2, p. 307–316, 2014.

SADRI, Shahrzad *et al.* The adsorption of nortriptyline on montmorillonite, kaolinite and gibbsite. *Applied Clay Science*, v. 165, n. August, p. 64–70, 2018.

SANTOS, S. S.G. *et al.* Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. *Applied Clay Science*, v. 104, p. 286–294, 2015.

SCHNEIDER, Jenny *et al.* Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SCHOONHEYDT, Robert A *et al.* Pillared clays and pillared layered solids (Technical Report) Abstract : Pillaring is a commonly used procedure to transform a layered crystalline inorganic Layered compound. *Pure Applied Chemistry*, v. 71, n. 12, p. 2367–2371, 1999.

SHI, Yingying *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu_2O – TiO_2 composite. *Applied Clay Science*, v. 119, p. 311–320, 2016.

SHIN, Moon Young; PARK, Dae Won; CHUNG, Jong Shik. Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H_2S to elemental sulfur in the presence of excess water. *Catalysis Today*, v. 63, n. 2-4, p. 405–411, 2000.

SILVA, Dayanne T.C. *et al.* Tamoxifen/montmorillonite system – Effect of the experimental conditions. *Applied Clay Science*, v. 180, n. September 2018, p. 105142, 2019.

SILVERSTIEN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*. 6ª Edição ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2000.

SOBOL, Peter E; CHASTAIN, Jill. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by. v. 1, 1979.

SODRÉ, Fernando F.; LOCATELLI, Marco Antonio F.; JARDIM, Wilson F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 206, n. 1-4, p. 57–67, 2010.

SOLOVIEV, A *et al.* Nucleation Stage in the Ti (OPr i) 4 Sol-Gel Process. v. 4, p. 4175–4180, 2001.

SOPHIA A, Carmalin; LIMA, Eder C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, n. December 2017, p. 1–17, 2018.

SORIANO, M. D. *et al.* Vanadium oxide supported on porous clay heterostructure for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulfur. *Catalysis Today*, v. 254, p. 36–42, 2015.

SPEER, Brenda S.; SHOEMAKER, Nadja B.; SALYERS, Abigail A. Bacterial Resistance to Tetracycline: Mechanisms, Transfer, and Clinical Significance. v. 5, n. 4, p. 387–399, 1992.

SPOSITO, Juliana C.V. *et al.* Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (Danio rerio) embryos. *Chemosphere*, v. 209, p. 696–704, 2018.

SRINIVASAN, Rajani. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2011, 2011.

STARLING, Maria Clara V.M.; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 372, n. October 2017, p. 17–36, 2019.

STUMPF, Marcus *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 135–141, 1999.

SULAIMAN, S. *et al.* Diazepam stability in wastewater and removal by advanced membrane technology, activated carbon, and micelle–clay complex. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 7, p. 3098–3106, 2016.

SULAIMAN, Saleh *et al.* Stability and removal of dexamethasone sodium phosphate from wastewater using modified clays. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 35, n. 15, p. 1945–1955, 2014.

SUN, Bing *et al. Metal Catalysts Intercalated in Smectite Clays*. [S.l: s.n.], 2017.

SUN, Qianhui; SEVER, Peter. Amiloride : A review. *Journal of the Renin-Angiotensin-*

Aldosterone System, p. 1–9, 2020.

SZCZEPANIK, Beata. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO2nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*, v. 141, p. 227–239, 2017.

SZCZEPANIK, Beata *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO_2-halloysite and Fe_2O_3-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water. *Applied Clay Science*, v. 149, n. August, p. 118–126, 2017.

TAHIR, Muhammad. Synergistic effect in MMT-dispersed Au/TiO_2monolithic nanocatalyst for plasmon-absorption and metallic interband transitions dynamic CO_2 photo-reduction to CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 329–343, 2017.

THIEBAULT, T. *et al.* Clayey-sand filter for the removal of pharmaceuticals from wastewater effluent: Percolation experiments. *Environmental Science: Water Research and Technology*, v. 2, n. 3, p. 529–538, 2016.

THIEBAULT, Thomas; BOUSSAFIR, Mohammed. Adsorption Mechanisms of Psychoactive Drugs onto Montmorillonite. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 30, n. April, p. 100183, 2019.

THIEBAULT, Thomas; GUÉGAN, Régis; BOUSSAFIR, Mohammed. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 453, p. 1–8, 2015.

THOMAS, Kevin V. *et al.* Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. *Journal of the American Water Resources Association*, v. 50, n. 2, p. 302–308, 2014.

THOMSEN, Klaus *et al.* Amiloride inhibits proximal tubular reabsorption in conscious euvolemic rats. *European Journal of Pharmacology*, v. 437, n. 1-2, p. 85–90, 2002.

TIRELI, Aline Auxiliadora; GUIMARÃES, Rosário. Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation. *Environ Sci Pollut Res*, v. 22, 2014.

TIWARI, Diwakar. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, v. 263, p. 364–373, 2015.

TRIGUEIRO, Pollyana; PEREIRA, Francisco A R; *et al.* Dyes and Pigments When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite : Stability or fading upon exposure to light ? *Dyes and Pigments*, v. 159, n. June, p. 384–394, 2018.

TRIGUEIRO, Pollyana; RODRIGUES, Francisco; *et al.* When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? *Dyes and Pigments*, v. 159, p. 384–394, 2018.

VELLAYAN, Kannan *et al.* Pd supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite as catalyst for the Ullmann coupling reaction. *Applied Clay Science*, n. July, p. 0–1, 2017.

VERAS, Tatiane Barbosa *et al.* Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface

water: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. *Chemosphere*, v. 222, p. 961–969, 2019.

VICENTE, M. A. *et al.* Preparation and characterisation of vanadium catalysts supported over alumina-pillared clays. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4 SPEC., p. 181–190, 2003.

VICENTE, M. A.; GIL, A.; BERGAYA, F. Pillared clays and clay minerals. In: BERGAYA, FAÏZA; LAGALY, GERHARD (Org.). . *Handbook of Clay Minerals*. [S.l.]: Elsevier B.V., Developments in Clay Science, 2013. v. 5. p. 523–557.

VIDT, Donald G. Mechanism of Action, P harmaco kinetics, Adverse Effects, and Therapeutic Uses of Amiloride Hydrochloride, A New Potassium-Sparing Diuretic. *Pharmacotherapy*, v. 1, n. 3, p. 179–187, 1981.

VULAVA, Vijay M *et al.* Science of the Total Environment Sorption , photodegradation , and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. *Science of the Total Environment, The*, v. 565, p. 1063–1070, 2016.

WANG, Lan *et al.* TiO2supported on silica nanolayers derived from vermiculite for efficient photocatalysis. *Catalysis Today*, v. 216, p. 95–103, 2013.

WANG, Qiushi *et al.* Synthesis, structure, optical and magnetic properties of interlamellar decoration of magadiite using vanadium oxide species. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 244, p. 264–277, 2017.

WANG, Yan *et al.* materials Pt nanoparticles-modified WO 3 @ TiO 2 core – shell ternary nanocomposites as stable and efficient photocatalysts in tetracycline degradation. *Journal of Materials Science*, [S.d.].

WILKINSON, John *et al.* Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, v. 231, p. 954–970, 2017.

WU, Feng *et al.* Photochemical formation of hydroxyl radicals catalyzed by montmorillonite. v. 72, p. 407–413, 2008.

WU, Honghai *et al.* Applied Clay Science Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 119, p. 161–169, 2016.

WU, Limei; LIAO, Libing; LV, Guocheng. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 454, p. 1–7, 2015.

WU, Mi; ZHAO, Shifeng; JING, Ruisen; SHAO, Yifei; LIU, Xijuan; LV, Fengzhu; HU, Xinxin. Applied Clay Science Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and cipro fl oxacin on montmorillonite. v. 180, n. April, 2019.

WU, Mi; ZHAO, Shifeng; JING, Ruisen; SHAO, Yifei; LIU, Xijuan; LV, Fengzhu; HU, Xinxin; *et al.* Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 180, n. April, 2019.

WU, Qingfeng *et al.* Photodegradation of cipro fl oxacin adsorbed in the intracrystalline space of montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 359, n. July, p. 414–420, 2018.

WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa. *Clay Surfaces: Fundamentals*

and Applications. 1 st ed. [S.l: s.n.], 2004.

YANG, Shanshan *et al.* Individual and simultaneous adsorption of tetracycline and cadmium by dodecyl dimethyl betaine modified vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. May, p. 125–171, 2020.

YAO, Takeshi; OKA, Yoshio; YAMAMOTO, Naoichi. Layered structures of vanadium pentoxide gels. *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 6, p. 669–675, 1992.

ZHA, Shuang xing *et al.* The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 569–576, 2013.

ZHANG, Baogang. Impact of tetracycline-clay interactions on bacterial growth. *Journal of Hazardous Materials*, 2017.

ZHANG, Xiang; CRESSWELL, Mark. *Inorganic Controlled Release Technology: Materials and Concepts for Advanced Drug Formulation*. [S.l: s.n.], 2016.

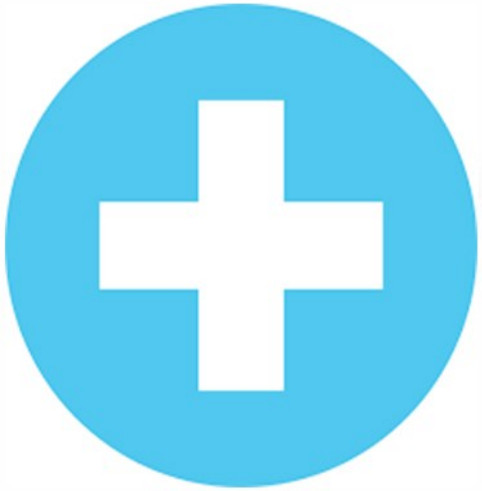
ZHANG, Yingjie *et al.* Bioavailability of tetracycline to antibiotic resistant Escherichia coli in water-clay systems. *Environmental Pollution*, 2018.

ZHANG, Zheyun *et al.* Adsorption of tetracycline on soil and sediment: Effects of pH and the presence of Cu(II). *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, n. 1-3, p. 856–862, 2011.

ZHEN, Qiang *et al.* Morphology controllable preparation and infrared emissivity of vanadium pentoxide. *Infrared Physics and Technology*, v. 71, p. 303–306, 2015.

ZHOU, Feng *et al.* Sepiolite-TiO2nanocomposites for photocatalysis: Synthesis by microwave hydrothermal treatment versus calcination. *Applied Clay Science*, v. 146, n. April, p. 246–253, 2017.

MATERIAL SUPLEMENTAR



CAPÍTULO 8: MATERIAL SUPLEMENTAR

APÊNDICE A

Tabela MS1: Ocorrência de fármacos em águas brasileiras.

Classe terapêutica	Fármaco	Meio ambiente	Faixa de Concentração (ng L^{-1})	Referência
Analgésicos, antiinflamatórios e estimulantes	Diclofenaco	Rio	< 100-193.000	(CHAVES *et al.*, 2020; VERAS *et al.*, 2019)
		Oceano (Zona costeira)	19	(PEREIRA *et al.*, 2016)
	Paracetamol	Rio	< 200-42.000	(CHAVES *et al.*, 2020; VERAS *et al.*, 2019)
		Oceano (Zona costeira)	17-38	(PEREIRA *et al.*, 2016)
	Ibuprofeno	Rio	< 100-320 (dry season)	(CHAVES *et al.*, 2020)
		Oceano (Zona costeira)	326-2094	(PEREIRA *et al.*, 2016)
	Betametasona	ETA (Reservatório)	< LQ-11,960	(REIS *et al.*, 2019)
		Água potável	< LQ-2620	
	Ketoprofeno	ETA (Reservatório)	< LQ-1020	
		Água potável	< LQ -561	
	Naxopreno	Rio	20-50	
	Ácido acetilsalicílico		476-20,960	(MONTAGNER; JARDIM, 2011)
	Cafeína		170-357,000	(FERREIRA, 2005; IDE *et al.*, 2013)
		Oceano (Zona costeira)	511	(PEREIRA *et al.*, 2016)
		Água potável	0,22	(SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010)
Psicotrópicos, betabloqueadores e diuréticos	Escitalopram	Rio	25-520	(PIVETTA *et al.*, 2020)
		ETE (Efluente)	25-1136	
	Amitriptilina	Rio	180	
		ETE (Efluente)	25-80	
	Carbamazepina	Rio	7-3530	
		ETE (Efluente)	244-3000	
	Bupropiona	River	25-1880	
		ETE (Efluente)	25-187	

	Bromozepam	ARH	137-197	(Almeida et al., 2013)
	Diazepam		571-645	
		ETE (Efluente)	524-625	(Almeida et al., 2015)
		ETA	0.4-5	(ALMEIDA, G. A.; WEBER, 2005)
	Lorepam	ARH	42-96	(Almeida et al., 2013)
	Clonazepam		57-134	
	Citolopram	Rio	48-69	(THOMAS *et al.*, 2014)
	Metoprolol		5-28	
	Propanolol		26	
	Sertralina		30-164	
		Oceano (Zona Costeira)	13-400	(PEREIRA *et al.*, 2016)
	Atenolol	Rio	8199	(CAMPANHA *et al.*, 2015)
		ETA	0.9-16	(ALMEIDA, G. A.; WEBER, 2005)
	Valsartana	Oceano (Zona Costeira)	11-75	(PEREIRA *et al.*, 2016)
	Losartana		11-32	
	Venlafaxine	Rio	40	(QUADRA *et al.*, 2017)
	Furosemide	ETA	7543	
Medicamentos antifúngicos e produtos pessoais de cara	Fluconazol	ETA (Rio)	< LQ-1413	(REIS *et al.*, 2019)
		Água potável	< LQ-750	
	Triclosan	Rio	2,2-66	(MONTAGNER *et al.*, 2014)
	Ácido Salicílico	Rio	606-8341	(QUADRA *et al.*, 2017)
Antidiabeticos	Metformina	ETA (Rio)	< LD-203	(REIS *et al.*, 2019)
	Butformina	ETA	2.6-18	(ALMEIDA, G. A.; WEBER, 2005)
Antagonistas do receptor de histamina H2	Loratadina	ETA (Reservatório)	< LD-214	(REIS *et al.*, 2019)
		Água potável	< LD-67	
Corticosteróides	Prednisona	ETA (Reservatório)	< LQ-8105	(REIS *et al.*, 2019)
		Água potável	< LQ-6323	
Reguladores de lipídios	Atorvastatina	ETA (Reservatório)	< LQ-1020	(REIS *et al.*, 2019)
		Água potável	< LQ-657	
	Bezafibrato	ETE (Efluente)	1200	(STUMPF *et al.*, 1999)
	Ácido cloríbrico	Rio	20-30	
	Gemfibrozil	ETA (Reservatório)	< LQ-948	(REIS *et al.*, 2019)
		Água potável	< LD-293	
Antibióticos	Azithromicina	Rio	< LQ-158	(ARSAND *et al.*, 2020)
	Cefalexina		< LQ-179	

Ciprofloxacina		< LQ-329	
Clindamicina		< LQ-134	
Norfloxacina	Rio	33-292	
	ETA (Reservatório)	< LQ-285	(REIS *et al.*, 2019)
	Água potável	< LQ-210	
Sulfadiazina	Rio	< LQ - 119	(ARSAND *et al.*, 2020)
Sulfamethoxazol		< 20-184	(ARSAND *et al.*, 2020; CHAVES *et al.*, 2020)
Trimethoprim		24-84	(ARSAND *et al.*, 2020)
Danofloxacina	ETA (Reservatório)	< LD-272	(REIS *et al.*, 2019)
	Drinking water	< LD-42	
Enoxacina	ETA (Rio)	< LD-386	
	Água potável	< LQ-219	
Tetraciclina	Rio	11	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)
Oxitetraciclina		44	(MONTEIRO, MYCHELLE ALVES *et al.*, 2016)
	ETA (Rio)	27-220	(MONTEIRO, MYCHELLE ALVES *et al.*, 2016; MONTEIRO, SÉRGIO H. *et al.*, 2016)
Florfenicol		10-425	

ETA: Estação de Tratamento de Água;
ETE: Estação de Tratamento de Esgoto;
ARH: Água Residual Hospitalar
LQ: Limite de quantificação;
LD: Limite de detecção.

APÊNDICE B

Tabela MS2: Parâmetros cinéticos para adsorção de amilorida em bentonitas in natura e trocadas com íons vanadila à 30° C e pH 5,8 de acordo com os modelos de Pseudo 1ª ordem, Pseudo 2ª ordem e Elovich.

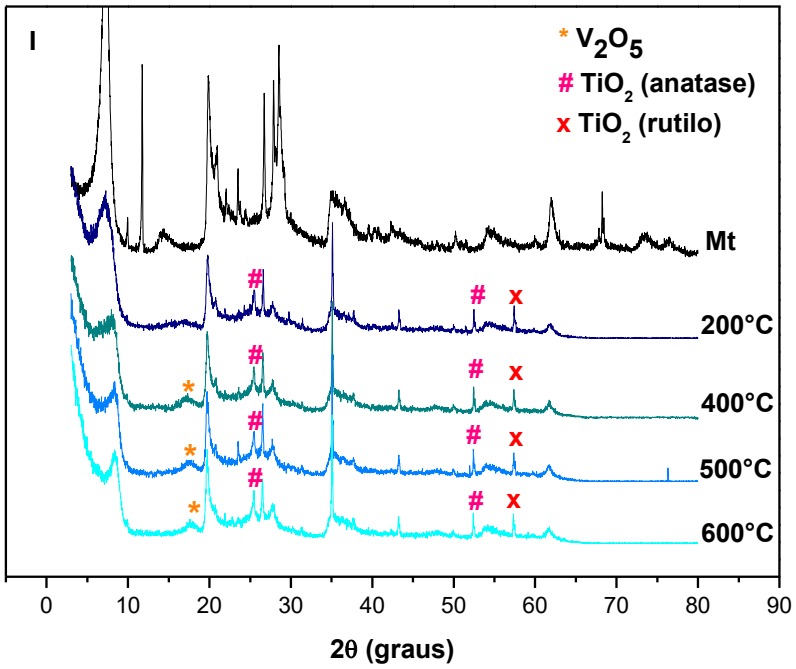
Pseudo primeira ordem					
Adsorvente	q_{teor} (mg g^{-1})	q_{exp} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	SD (mg g^{-1})
Na^+-Bent	80,10± 0,26	80,69 ± 0,04	0,34± 0,02	0,9993	0,69
BentV1	35,32± 0,31	36.12 ± 0,02	0,36± 0,03	0,9940	0,86
BentV3	86,23± 1,99	91.45 ± 0,04	0,28± 0,05	0,9624	5,33
BentV5	20,64± 0,09	20.64 ± 0,01	1,01± 0,42	0,9984	0,26

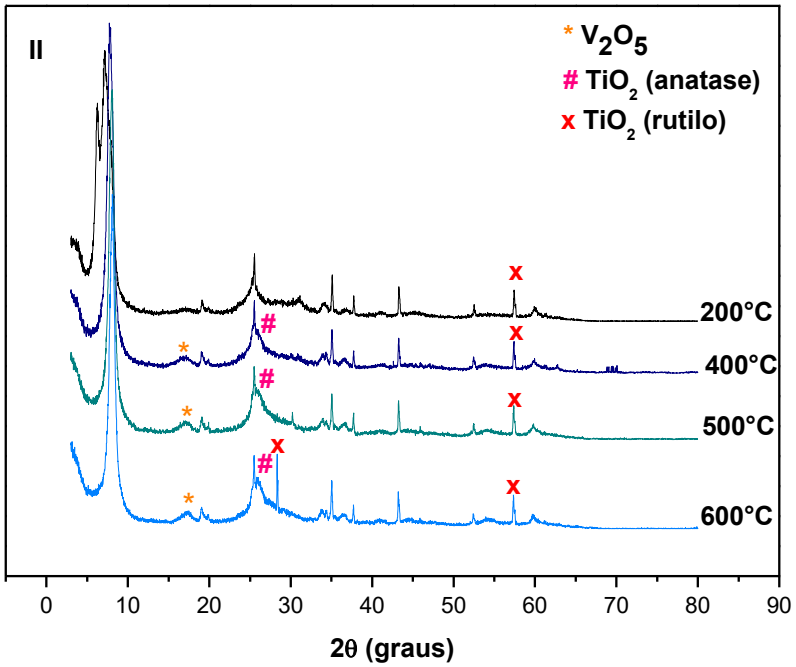
Pseudo segunda ordem					
Adsorvente	q_{Teor} (mg g^{-1})	q_{exp} (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2	SD (mg g^{-1})
Na^+-Bent	80,98 ± 0,22	80,69 ± 0,04	0,026 ± 0,003	0,9998	0,39
BentV1	36,28 ± 0,23	36,12 ± 0,02	0,027 ± 0,003	0,9980	0,49
BentV3	90,86± 1,56	91,45 ± 0,04	0,006 ± 0,001	0,9988	3,05
BentV5	20,59± 0,13	20,64 ± 0,01	0,84 ± 0,04	0,9978	0,31

Elovich				
Adsorvente	α (10^6 mg g^{-1} min^{-1})	β (g mg^{-1})	R^2	SD (mg g^{-1})
Na^+-Bent	230,4 ± 157,6	0,09 ± 0.01	0,885	8,99
BentV1	135,1 ± 98,0	0,20 ± 0.02	0,865	4,06
BentV3	230,2 ± 91,0	0,08 ± 0.01	0,950	6,14
BentV5	134,4 ± 166,5	0,37 ± 0.07	0,728	3,40

APÊNDICE C

Figura MS1: Difratogramas em câmara quente para (I) Bent-Na^+ e (II) Verm.





APÊNDICE C

Figura MS2: Espectros de massa para a (a) TC e do agente dessorvente (b) CTAB.

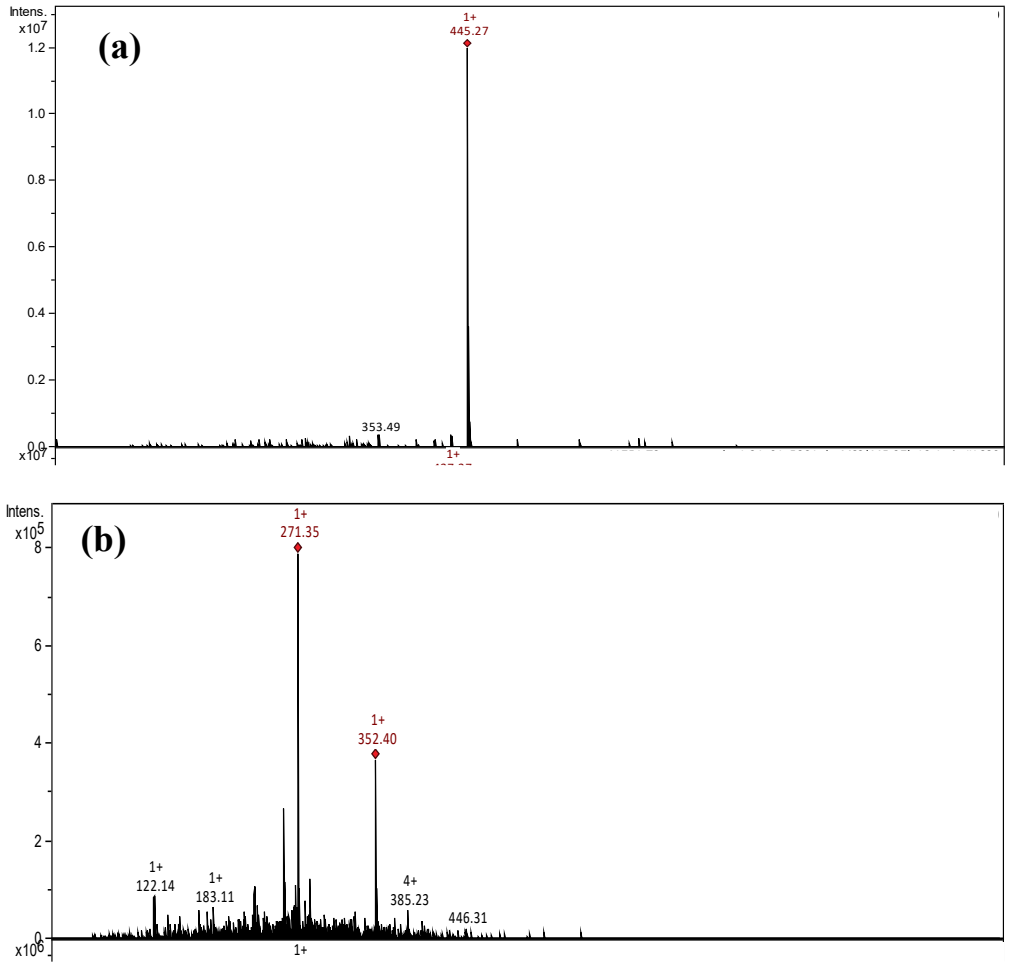
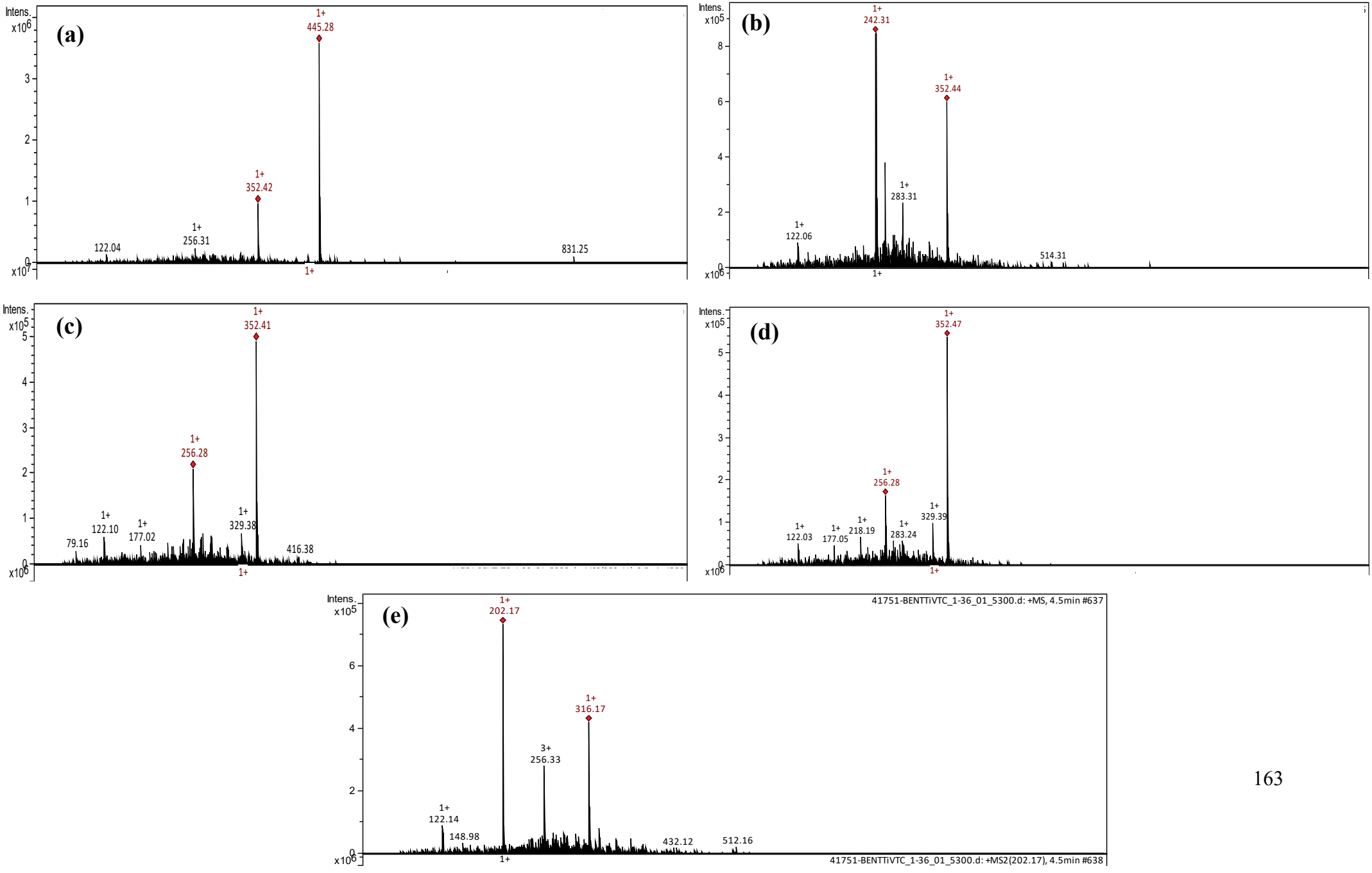
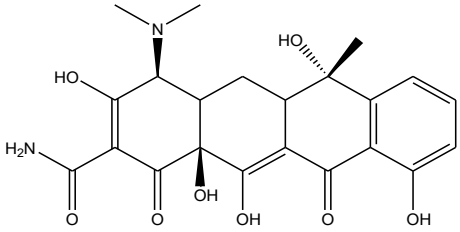
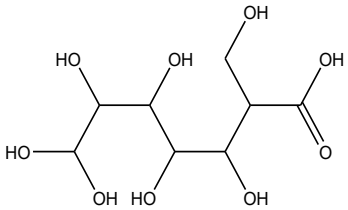
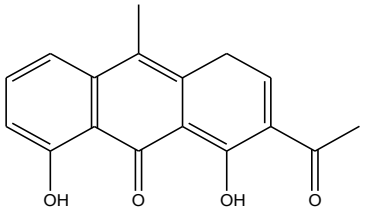
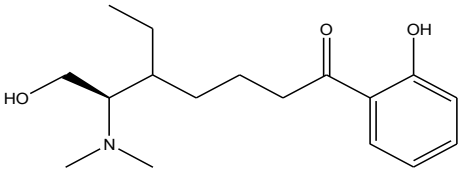
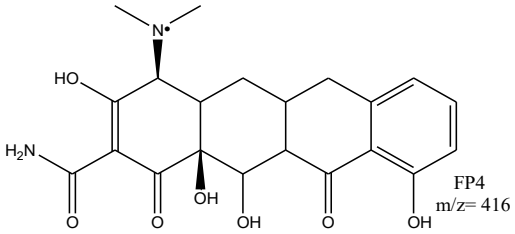
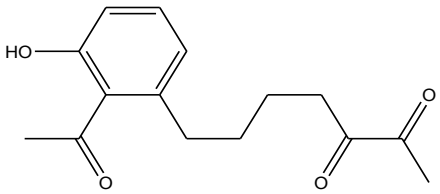
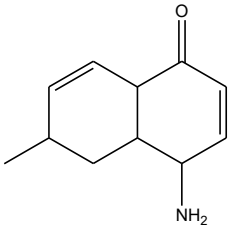
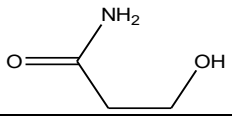


Figura MS3: Espectros de massa para a identificação dos fotoprodutos da TC em (a) Bent, (b) Verm, (c) BentV_xO_y e (d) VermV_xO_y (e) Bent$V_xO_yTiO_x$.



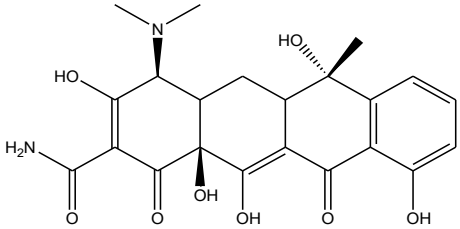
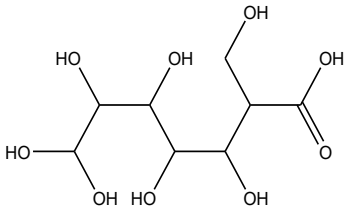
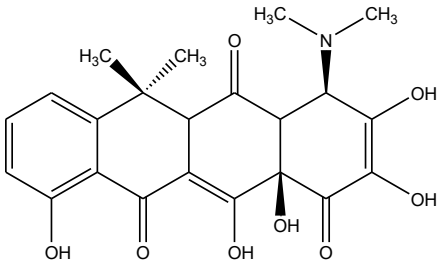
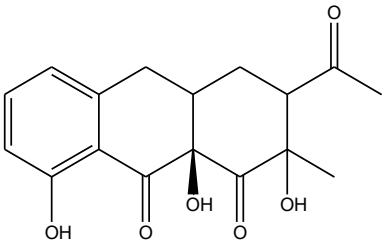
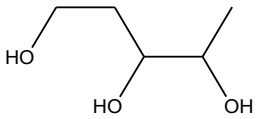
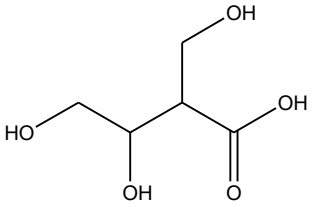
APÊNDICE D

Tabela MS3: Identificação dos fotoprodutos da TC após testes de fotoestabilidade em Bent, Verm, BentV_xO_y e VermV_xO_y.

Código FP	Estrutura molecular	Razão massa/carga	Referência
TC		(m/z= 445)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019) (CUI *et al.*, 2022)
FP1		(m/z= 256)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)
FP2		(m/z= 283)	(CUI *et al.*, 2022)
FP3		(m/z= 242)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)
FP4		(m/z= 416)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)
FP5		(m/z= 329)	(CUI *et al.*, 2022)
FP6		(m/z= 177)	(CUI *et al.*, 2022)
FP7		(m/z= 79)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)

APÊNDICE E

Tabela MS4: Identificação dos fotoprodutos da TC após testes de fotoestabilidade Bent$V_xO_yTiO_x$.

Código FP	Estrutura molecular	Razão massa/carga	Referência
TC		(m/z= 445)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019) (CUI *et al.*, 2022)
FP1		(m/z= 256)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)
FP8		(m/z= 432)	(JEONG *et al.*, 2010)
FP9	 FP9 316	(m/z= 316)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)
FP10		(m/z= 210)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)
FP11		(m/z= 149)	(WU, MI; ZHAO; JING; SHAO; LIU; LV; HU; *et al.*, 2019)

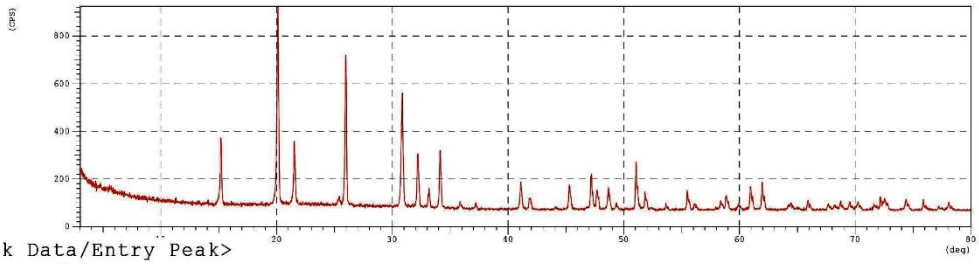
ANEXO I

********** SEARCH / MATCH RESULT **********

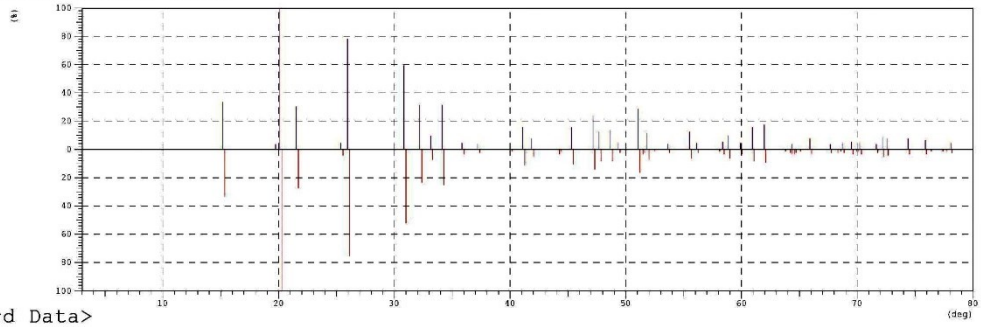
<Unknown Data>

Group Name : LEO_DOUTORADO
Data Name : STP141017
File Name : STP141017.PKR
Sample Name : STP141017
Comment :
Date & Time : 10-14-17 16:44:10

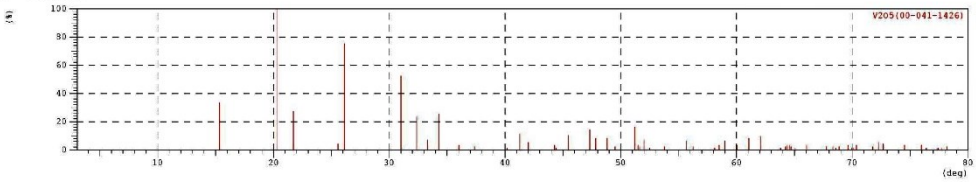
<Raw Data>



<Peak Data/Entry Peak>



<Card Data>



********** SEARCH / MATCH RESULT **********

Group Name : LEO_DOUTORADO
Data Name : STP141017
File Name : STP141017.PKR
Sample Name : STP141017
Comment :

<Entry Card>

No.	Card	Chemical Formula / Chemical Name (Mineral Name)	S / Dx	L / WT%	d / S.G.	I	R
1	00-041-1426	V2O5 Vanadium Oxide (Shcherbinaite, syn)	1.000 3.36	0.597(40/67) Pmmn	0.707	0.788	0.332

ANEXO II – ARTIGO PUBLICADO

PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA ORIUNDA DA TESE DE DOUTORADO

Título: "Effect of Oxycations in Clay Mineral on Adsorption-Vanadyl Exchange Bentonites and Their Ability for Amiloride Removal."

Peródico/ Volume/ Ano/ doi: Minerals., Vol. 11, 1327, 2021, doi: https://doi.org/10.3390/min11121327. (JCR 2,644).

Autores: Leandro Oliveira, Josy Osajima, Ramon Raudel Peña-Garcia, Edson Cavalcanti Silva-Filho e Maria Gardennia Fonseca.

minerals

MDPI

Article

Effect of Oxycations in Clay Mineral on Adsorption—Vanadyl Exchange Bentonites and Their Ability for Amiloride Removal

Leandro Oliveira [1], Josy Osajima [2], Ramon Raudel Peña-Garcia [3,4], Edson Cavalcanti Silva-Filho [2] and Maria Gardennia Fonseca [1,*]

1 Research and Extension Center—Fuels and Materials Laboratory, Federal University of Paraiba, João Pessoa 58051-085, Paraiba, Brazil; leandro_oliveira008@hotmail.com
2 Interdisciplinary Laboratory of Advanced Materials, CCN, Federal University of Piaui, Teresina 64049-550, Piaui, Brazil; josy_osajima@yahoo.com.br (J.O.); edsonfilho@ufpi.edu.br (E.C.S.-F)
3 Academic Unit of Santo Agostinho, Federal Rural University of Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho 52171-900, Pernambuco, Brazil; ramon.raudel@ufrpe.br
4 Materials Science and Engineering Graduate Program, Federal University of Piaui, Teresina 64049-550, Piaui, Brazil
* Correspondence: mgardennia@quimica.ufpb.br; Tel.: +55-83-3216-7433

Abstract: The presence of drugs in aquatic bodies is a prevailing issue, and their removal by adsorption is an effective treatment. Among the adsorbents, those based clay minerals have been proposed. Bentonite is a clay mineral that is widely studied as an adsorbent due to its unique physicochemical properties, such as cation exchange capacity (CEC), intercalation, and adsorption. The properties of bentonites can be improved through chemical modifications, such as the incorporation of organic and/or inorganic compounds. These modifications allow for the efficient removal of different contaminants, including pharmaceutical compounds. In this work, raw sodium bentonite (Na^+-Bent) and vanadyl bentonites were prepared using 100 (BentV1), 300 (BentV3), and 500% (BentV5) of the cationic exchange capacity of the Na^+-Bent and further used for amiloride removal from aqueous solution. Analysis of X-ray fluorescence and Na^+ in solution after interaction indicated that the principal mechanism of interaction between bentonite and ions was the ion exchange between sodium of the matrix and vanadyl in solution. Infrared spectroscopy suggested the contribution of coordination of the interlayer water with the vanadyl ions and hydrogen bonding between vanadyl and structural OH. X-ray diffraction analysis indicated that vanadyl ions were incorporated onto Na^+-Bent. Amiloride adsorption was better at pH 5.8, using a solid dosage of 75 mg of Na^+-Bent, 25 mg of BentV1 and BentV5, and 50 mg of BentV3. The adsorption occurred briefly until 20 min, and maximum removal values were 457.08, 374.64, 102.56, and 25.63 $mg \cdot g^{-1}$ for Na^+-Bent, BentV1, BentV3, and BentV5, respectively. At lower drug concentrations (48.78 and 91.24 $mg \cdot g^{-1}$ for Na^+-Bent and BentV3), the best performance was obtained for the BentV3 sample.

Keywords: sodium bentonite; vanadyl; amiloride; adsorption

check for updates

Citation: Oliveira, L.; Osajima, J.; Peña-Garcia, R.R.; Silva-Filho, E.C.; Fonseca, M.G. Effect of Oxycations in Clay Mineral on Adsorption—Vanadyl Exchange Bentonites and Their Ability for Amiloride Removal. *Minerals* 2021, *11*, 1327. https://doi.org/10.3390/min11121327

Academic Editors: Jorge César Masini and Gilberto Abate

Received: 21 October 2021
Accepted: 24 November 2021
Published: 27 November 2021