

**HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS DE POLISSACARÍDEO COM ZEÓLITA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO PESTICIDA PARAQUAT****Diego H. O. Barbosa<sup>a,b,#</sup>, Marcia R. de Moura<sup>b,#</sup> e Fauze A. Aouada<sup>b,\*#</sup>**<sup>a</sup>Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Pós-Graduação, Instituto Federal do Mato Grosso do Sul, 79021-000 Campo Grande – MS, Brasil<sup>b</sup>Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 15385-000 Ilha Solteira – SP, Brasil

Recebido em 21/08/2017; aceito em 11/12/2017; publicado na web 01/02/2018

POLYSACCHARIDE-BASED NANOCOMPOSITE HYDROGELS WITH ZEOLITE: EVALUATION OF THE SORPTION PROCESS OF PESTICIDE PARAQUAT. In this work, nanocomposites formed from the natural polymer carboxymethylcellulose in combination with the polyacrylamide polymer and zeolite were obtained and characterized in relation to pesticide sorption capability. Hydrogels are three-dimensional network with large capacity of water or biological fluid adsorption. They have biocompatibility, biodegradability and non-toxicity properties, ensuring this class of polymers is widely used in different agriculture fields. Thus, the objective of the work was to investigate the process of paraquat sorption using a novel biodegradable nanocomposite. By mathematical modeling, it was possible to found that better models were the Freundlich-Langmuir isotherm and pseudosecond order kinetic, indicating that sorption is heterogeneous and similar to chemisorption process. Thus, such nanocomposites have great potential to be applied as an adsorbent material for removal of pesticides from contaminated water.

Keywords: hydrogel; nanocomposite; zeolite; pesticide sorption; Freundlich-Langmuir isotherm.

**INTRODUÇÃO**

Os hidrogéis podem ser definidos como materiais formados por dois ou mais componentes constituídos de uma rede polimérica tridimensional com capacidade de adsorver, absorver (mas sem se dissolver) e reter grande quantidade de água ou outro fluido.<sup>1</sup> Normalmente, em seu estado intumescido, a fração de água presente no hidrogel é muito maior que a fração de massa do polímero.<sup>2,3</sup> Além disso, os hidrogéis também apresentam biocompatibilidade e capacidade de imitar o ambiente da matriz extracelular (massa que une as células dos animais, composta de proteínas e polissacarídeos).<sup>4,5</sup> Em relação ao processo de síntese, os hidrogéis apresentam reticulações, que podem ser físicas ou químicas, que garantem a capacidade do polímero de não se dissolver em água. Os hidrogéis reticulados quimicamente são, normalmente, polimerizados via radical livre e iniciados por meio de tratamento térmico, fotoiniciação ou radiação. Ademais, também podem ser obtidos utilizando alta energia de irradiação e reação enzimática. Por outro lado, os hidrogéis reticulados fisicamente são resultados de interações não-covalentes em nível molecular, podendo ser formados por interações iônicas e ligação de hidrogênio entre as cadeias.<sup>6,7</sup>

Dentre as diversas caracterizações a serem realizadas na área de hidrogéis, a propriedade hidrofílica é a mais importante. Sendo assim, sua capacidade de adsorver água ou fluido está relacionada com os grupos hidrofílicos presentes em sua estrutura. No início do processo de intumescimento ocorre a interação entre a água e os grupamentos carregados existentes no hidrogel. Simultaneamente ocorre uma pequena interação entre a parte hidrofóbica da matriz polimérica e a água (interações fracas). As moléculas de água preenchem todos os espaços vazios disponíveis na rede tridimensional. Portanto, a porosidade, o grau de reticulação e densidade de cadeias são alguns dos fatores que afetam a capacidade de absorção do material.<sup>8</sup> Além

desses fatores, as interações que influenciam o intumescimento do hidrogel também incluem a capilaridade, pressão osmótica e as forças de hidratação, as quais são contrabalanceadas pela força em resistir a expansão exercida pela cadeia reticulada do polímero. A magnitude de oposição dessas forças determina algumas características importantes do hidrogel como o ponto de equilíbrio de absorção de água, a resistência mecânica e a difusão interna.<sup>9</sup>

Existem diversos monômeros vinílicos que podem ser utilizados para a síntese de hidrogéis, dentre eles a acrilamida. Os hidrogéis de poli(acrilamida) são normalmente preparados pela copolimerização de um ou mais monômeros funcionais e acrilamida com a presença de um agente reticulador, como por exemplo, o N',N'-metileno-bisacrilamida (MBAAm). As principais características atribuídas a esse tipo de hidrogel são atoxidade, inércia biológica, massa molar elevada, capacidade para preservar a sua forma, resistência mecânica e propriedades químicas ajustáveis. Contudo, quando intumescido, o hidrogel pode se tornar quebradiço em razão da falta de um mecanismo de dissipação de energia eficiente, e irregularidade dos pontos de reticulação na cadeia polimérica.<sup>10</sup> Como forma de melhorar as propriedades do hidrogel de poli(acrilamida), e devido à boa compatibilidade existente entre os materiais, a zeólita pode ser facilmente inserida como uma classe de aditivo ou cargas de síntese de hidrogéis poliméricos, obtendo-se, portanto, nanocompósitos híbridos ou híbridos nanoestruturados.

As zeólitas incluem um número grande de minerais naturais e sintéticos que apresentam características em comum. Classicamente são definidas como minerais aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente de cálcio, sódio, potássio e magnésio estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas por tetraedros de SiO<sub>4</sub> ou AlO<sub>4</sub> unidos por ligações com oxigênio.<sup>11</sup> A estrutura das zeólitas possui canais e cavidades interconectadas, de dimensões moleculares, podendo agir como uma peneira molecular. Essa estrutura microporosa proporciona às zeólitas a capacidade de perder ou adsorver água, adsorver moléculas com diâmetro adequado (por exemplo nutrientes e pesticidas)

\*e-mail: faouada@yahoo.com.br

#Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCEM), FEIS, Ilha Solteira - SP, Brasil

e trocar seus cátions constituintes sem uma grande mudança em sua estrutura.<sup>12</sup>

Atualmente estão sendo desenvolvidas pesquisas que buscam soluções tecnológicas para a preservação do meio-ambiente e melhor utilização dos recursos naturais. Dentre os diferentes dispositivos que estão sendo desenvolvidos, os hidrogéis se destacam como materiais promissores na busca da eficácia ambiental. Nessa vertente, o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada é uma tecnologia verde que reduz a perda de fertilizantes causada por volatilização e lixiviação, e também altera a cinética de liberação de nutrientes, o que, por sua vez, fornece os nutrientes para as plantas em velocidade mais compatível com as suas necessidades metabólicas. Em se tratando de um fertilizante específico, a ureia é muitas vezes escolhida para aplicações de liberação controlada de fertilizantes, devido ao seu baixo custo. Porém, diversos outros compostos são estudados para tal finalidade.<sup>13</sup> Além da liberação de insumos agrícolas, os hidrogéis podem ser utilizados como dispositivos de liberação controlada de água afetando positivamente na taxa de sobrevivência de mudas.<sup>14</sup>

Outra aplicação recorrente de hidrogéis é na liberação controlada de agrotóxicos, como pesticidas e herbicidas, em razão dos grupamentos polares presentes na cadeia polimérica do material, possibilitando, assim, a adsorção desses compostos utilizados para o controle de pragas.<sup>15</sup> A produção agrícola tem crescido de forma acentuada durante a última década, acompanhando o aumento da população mundial. O crescimento da agricultura só foi possível com a utilização de pesticidas, que se tornaram parte importante da agricultura moderna. Embora o uso de pesticidas seja uma prática antiga, seu desenvolvimento e utilização se acentuaram de forma vertiginosa após a Segunda Guerra Mundial.<sup>16</sup>

Dentre os diferentes pesticidas existentes, o herbicida paraquat tem recebido grande atenção devido a sua alta eficiência e não seletividade. O paraquat (1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo) é um sal de amônio, normalmente sintetizado como sal diclorídrico. Sua utilização iniciou-se em 1962, ele é utilizado em mais de 100 países no plantio de fumo, algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, feijão, maçã, soja, uva, entre outros.<sup>17</sup> Esse herbicida é extremamente solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos não polares, não é inflamável na forma aquosa e é corrosivo para metais. Facilmente se reduz para o estado catiônico pela perda de um único elétron.<sup>18</sup> Quando em contato com a superfície dos vegetais, sofre uma degradação fotoquímica produzindo compostos menos tóxicos do que o original. No solo, o paraquat é facilmente adsorvido pelos minerais que estão no solo. Por outro lado, o paraquat livre sofre degradação a partir de microrganismos, tornando-se inerte no solo.<sup>19</sup> O paraquat é extremamente tóxico. No organismo humano ocorre a sua redução através da enzima NADPH, formando o radical paraquat, que por sua vez, em contato com oxigênio, oxida-se formando um ânion radical superóxido e regenerando o paraquat. Assim, esses ciclos repetidos causam uma grande quantidade de espécies de oxigênio reduzido que levam o organismo ao estresse oxidativo. Além disso, estudos apontam que o paraquat possui substâncias tóxicas que contribuem para a morte de neurônios, e que podem estar relacionados com a ocorrência de Mal de Parkinson.<sup>19</sup>

Pelo exposto, é notório que o uso de matrizes compostas por hidrogéis híbridos pode contribuir para redução da poluição ambiental. Portanto, o objetivo desse estudo foi estudar os mecanismos de interação existentes entre o pesticida paraquat e nanocompósitos híbridos por meio da investigação dos modelos cinéticos de adsorção, buscando o desenvolvimento de um nanocompósito com possível aplicação na agricultura (como veículo remediador em águas contaminadas ou em liberação controlada de pesticidas).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntese dos hidrogéis nanoestruturados

Neste trabalho, os hidrogéis foram formados por poli(acrilamida (PAAm) e pelo polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) (Synth-Brasil PA). As matrizes poliméricas foram obtidas através da polimerização química do monômero acrilamida (AAm) (Vetec-Brasil  $\geq 98\%$  de pureza) em solução aquosa contendo zeólita ZS-403H (99% de pureza), com diâmetro de poro de 4Å, volume de poros de 15%, área superficial específica de 40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacidade de troca catiônica de aproximadamente 1,85 meq g<sup>-1</sup> (dados fornecidos pelo fabricante St. cloud zeolite), previamente dispersa em água, CMC, reticulador N<sup>2</sup>-N<sup>1</sup>-metilenobisacrilamida (MBAAm) (18,6 μmol mL<sup>-1</sup>) (Vetec-Brasil 98% pureza), catalisador N-N'-N<sup>2</sup>-N<sup>1</sup>-tetrametiletilenodiamina (TEMED) (6,67 mmol L<sup>-1</sup>) (Sigma-Aldrich 99% de pureza) e persulfato de sódio como iniciador (Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$  de pureza). A análise de Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, obtida por meio de um microscópio eletrônico de varredura ZEISS (modelo EVO LS15), indicou que os cátions trocáveis M<sup>+</sup> da zeólita podem ser os elementos potássio, sódio, ferro, cálcio ou magnésio.

Os procedimentos foram baseados nos descritos por Aouada<sup>20</sup> e as concentrações dos reagentes foram estabelecidas pelo nosso grupo de pesquisa GCNH alocado no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp – Ilha Solteira). Foram sintetizados hidrogéis com diferentes teores de zeólita, 0%, 10%, 15% e 20% m/v, mantendo as concentrações de AAm e CMC fixas em 6% (m/v) e 1% (m/v), respectivamente. Estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa GCNH apontam que essas concentrações de zeólita no hidrogel apresentam os melhores resultados na síntese, uma vez que níveis superiores a 20% de zeólita causam alta viscosidade na solução, impossibilitando, assim, a dissolução de CMC a posteriori.

### Adsorção de pesticida pelos hidrogéis

Os testes de adsorção do herbicida paraquat ocorreram por meio da inserção de um hidrogel seco em 20 mL da solução do herbicida com concentração previamente conhecida (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 ppm). Após determinados períodos de tempo, uma pequena fração da solução era retirada e sua concentração determinada por meio de um espectrofotômetro de UV-Vis Shimadzu (modelo UV 2600). Esse procedimento foi realizado até o estado de equilíbrio, no qual o hidrogel não adsorvia quantidade significativa de pesticida. Assim, as concentrações foram determinadas por meio da curva de calibração, anteriormente construída em seu comprimento de onda máximo de absorção UV-Vis, sendo 257 nm para o paraquat. A quantidade de pesticida adsorvida foi calculada por meio da equação abaixo:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

na qual  $q_t$  é a quantidade de hidrogel adsorvida em um tempo  $t$ ,  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações inicial e no tempo  $t$ , respectivamente.  $V$  é o volume inicial da solução e  $m$  é a massa do hidrogel seco utilizado no ensaio.

### Modelagem do processo de adsorção

Também foi investigado o processo de adsorção por meio de isotermas de adsorção, modelos matemáticos que descrevem as relações entre a quantidade de determinado composto adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio.<sup>21</sup>

Dentre as diversas isotermas existentes, neste trabalho, foram investigadas as 4 isotermas mais estudadas em processos aplicados na agricultura: Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura e Freundlich-Langmuir.

A isoterma de Langmuir é um dos modelos matemáticos mais utilizados, possui como pressupostos que há no material adsorvente um número definido de sítios, que as moléculas adsorvidas não interagem entre si, que a adsorção ocorre apenas em uma camada e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.<sup>22</sup>

A isoterma de Langmuir linearizada respeita a seguinte equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_e \quad (2)$$

na qual  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente em equilíbrio,  $\alpha_L$  é a energia de adsorção,  $K_L$  é a constante de interação entre o adsorvato e o adsorvente e  $C_e$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações a propor uma relação entre a quantidade de material adsorvida e a concentração do material na solução. O modelo considera o material adsorvente heterogêneo possuindo vários tipos de sítios de adsorção com diferentes energias de ativação. Assim, sendo aplicado em sistemas não ideais, com adsorção em multicamadas.<sup>22</sup>

A equação a seguir representa a isoterma de Freundlich, na sua forma linear.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

na qual  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida,  $C_e$  é a concentração da solução em equilíbrio,  $1/n$  é uma constante relacionada à heterogeneidade do material e  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O modelo de Harkins-Jura admite uma adsorção em multicamadas e uma distribuição irregular de sítios de adsorção.<sup>23</sup> A forma linear da isoterma de Harkins-Jura é apresentada na equação a seguir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (4)$$

na qual A e B são as constantes de adsorção de Harkins-Jura,  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida e  $C_e$  é a concentração da solução em equilíbrio.

A isoterma de Freundlich-Langmuir é um modelo matemático que considera os aspectos básicos da adsorção, assim como a isoterma de Langmuir, e também o caráter heterogêneo da adsorção.<sup>24</sup> A seguir é apresentada a equação linearizado da isoterma de Freundlich-Langmuir:

$$\frac{C_e^{1/n}}{q_e} = \frac{1}{K'q_m} + \frac{C_e^{1/n}}{q_m} \quad (5)$$

na qual n é o grau de heterogeneidade do material adsorvente,  $q_m$  é a quantidade máxima adsorvida e  $K'$  é a constante de equilíbrio.

Além disso, também foi investigada a cinética de adsorção através de dois modelos matemáticos, o modelo de pseudoprimeira ordem e o modelo de pseudosegunda ordem. Ambas as equações estão representadas a seguir.

Pseudoprimeira ordem:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

em que  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e após um tempo t e  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem.

Pseudosegunda ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

em que  $K_2$  é a constante de taxa de adsorção de pseudosegunda ordem.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Adsorção de pesticida pelos hidrogéis

Os espectros de absorção UV-Vis da solução de pesticida paraquat com concentração inicial 40 ppm são apresentados na Figura 1. Os hidrogéis secos com massa conhecida foram adicionados na solução, e como descrito anteriormente, em tempos conhecidos foram retiradas alíquotas e quantificadas. É possível notar para ambos os hidrogéis (0% e 20% de zeólita), a absorbância da solução de pesticida decaiu praticamente a valores de absorbância iguais a zero, indicando que o pesticida foi praticamente 100% sorvido pelo hidrogel, e chegando ao estado de equilíbrio em aproximadamente 48 h. Dessa forma, o tempo de 48 h foi estabelecido como o tempo de equilíbrio, sendo esse utilizado na determinação das isotermas, como descrito a seguir.

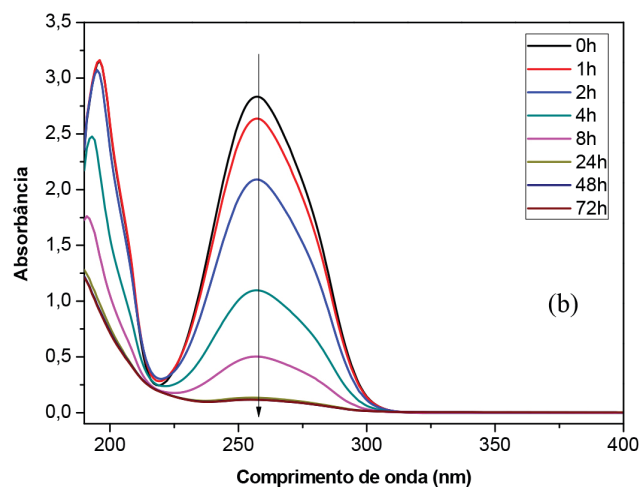
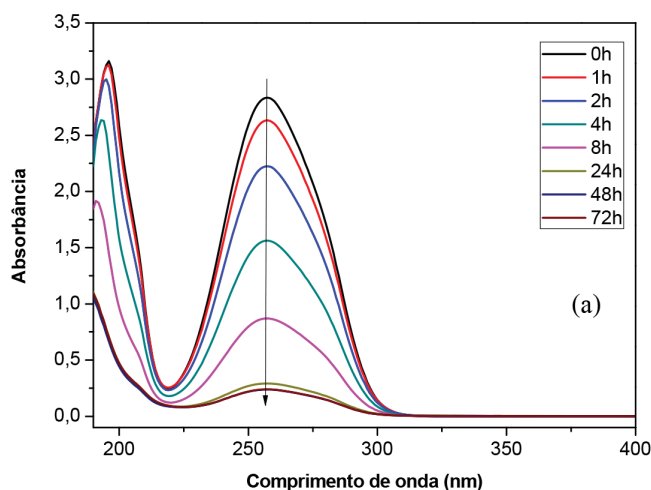


Figura 1. Espectros de absorção do paraquat na região ultravioleta para a concentração de 40ppm nos hidrogéis de 0% (a) e 20% (b) m/v de zeólita

### Modelagem do processo de adsorção

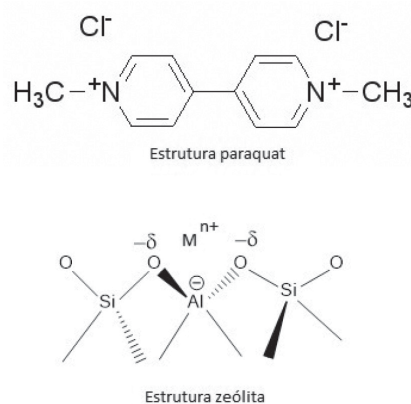
Como forma de investigar os processos de adsorção, utilizou-se os quatro modelos de isoterma mais utilizados na literatura: Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura e Freundlich-Langmuir. Nas Figuras 1-4S são apresentados os gráficos que foram plotados a partir das equações de cada modelo matemático para a adsorção de paraquat. Os valores das constantes das isotermas e o coeficiente de regressão linear para cada estudo são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Constantes das isotermas obtidas a partir da aplicação de cada modelo para os hidrogéis de 0%, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita para o herbicida paraquat

Langmuir				
Hidrogel	$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	$\alpha_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0% zeólita	11,470	0,914	12,541	0,848
10% zeólita	13,423	1,245	10,776	0,909
15% zeólita	15,128	1,397	10,822	0,930
20% zeólita	13,130	1,098	11,950	0,565
Freundlich				
Hidrogel	$K_f$ (L g <sup>-1</sup> )	$n$ (mg L <sup>-1</sup> )	$1/n$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0% zeólita	5,346	2,173	0,460	0,965
10% zeólita	5,468	3,324	0,300	0,796
15% zeólita	5,462	3,146	0,317	0,922
20% zeólita	6,145	1,606	0,622	0,872
Harkins-Jura				
Hidrogel	A	B	R <sup>2</sup>	
0% zeólita	3,460	0,275	0,861	
10% zeólita	5,227	0,395	0,855	
15% zeólita	4,930	0,326	0,897	
20% zeólita	1,823	-0,014	0,706	
Freundlich-Langmuir				
Hidrogel	$K'$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$	$K$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0% zeólita	0,203	10,658	0,726	0,995
10% zeólita	0,309	9,735	0,790	1
15% zeólita	0,274	9,985	0,771	0,999
20% zeólita	6,085	8,536	1,435	0,980

Utilizando o coeficiente de regressão linear como parâmetro de análise, o modelo de isoterma que melhor se aplica aos dados experimentais é o de Freundlich-Langmuir. Essa isoterma é uma união entre as isotermas de Langmuir e Freundlich, diferenciando-se apenas pelo grau de heterogeneidade  $n$ , no qual valores acima de 1 indicam adsorção em multicamadas. As constantes  $K'$  e  $K$  são diretamente proporcionais à afinidade entre os hidrogéis e o paraquat. Desse modo, o hidrogel com 20% m/v de zeólita apresenta alta afinidade com o herbicida, o que proporcionaria uma liberação mais controlada do paraquat, ou seja, o hidrogel liberaria uma quantidade menor de paraquat diariamente, aumentando, assim, a quantidade de dias liberando herbicida e, portanto, a cinética de liberação se tornaria mais lenta. Os outros hidrogéis com zeólita possuem uma afinidade um pouco maior que o hidrogel controle. Assim, considerando uma aplicação para liberação controlada de herbicida, o hidrogel com 20% m/v de zeólita aparenta ser mais promissor, uma vez que possui um grau de afinidade maior com o herbicida. Possivelmente, os pontos de interações da matriz polimérica

estão ocorrendo entre os grupamentos  $-OH$  e  $CH_2COOH$  presentes na estrutura do polímero CMC e do nitrogênio com caráter catiônico presente nos 2 anéis piridínicos do paraquat. O processo de adsorção dos herbicidas deve ocorrer de forma similar ao processo de adsorção de água. Os grupamentos hidroxilas e carboxilas presentes nos hidrogéis de PAAm/CMC interagem com o grupamento  $N^+$  existente na estrutura dos pesticidas, ocasionando assim a adsorção do pesticida. Além disso, mesmo que de maneira menos efetiva, ocorrem interações hidrofóbicas (forças van der Waals, dipolo-induzido e outras) pesticida-matriz que auxiliam na sorção desses. Com a inserção da zeólita, acredita-se que para a adsorção do paraquat, os hidrogéis com 10%, 15% e 20% m/v de zeólita diminuam a capacidade de adsorção do material, uma vez que a zeólita tende a compactar mais a estrutura de poros do hidrogel e enrijecer as cadeias do polímero. Contudo, as interações com o pesticida dever ser intensificadas por meio de interações com os elementos Al e O, os quais possuem caracteres aniônicos<sup>24</sup> (Esquema 1). Além disso, acredita-se que o paraquat não penetrou nos poros da zeólita, uma vez que a o tamanho aproximado da molécula de pesticida é em torno de 15 Å, enquanto o poro da zeólita é em torno de 4 Å.



**Esquema 1.** Estruturas do herbicida paraquat e da zeólita, indicando os possíveis pontos de interações entre os materiais.  $M^{n+}$  indica metal alcalino, alcalino terroso, prótons ou complexos catiônicos presentes na estrutura da zeólita

A cinética de adsorção foi também investigada utilizando os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem obtidos para o herbicida paraquat (Figuras 2 e 3).

Na Tabela 2, estão elencados os valores das constantes de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem obtidos para o estrudo do sistema paraquat-nanocompósitos.

Os resultados apontam que o processo que governou a adsorção foi o de pseudosegunda ordem. Nesse modelo, o mecanismo de adsorção se aproxima de uma adsorção química, ocorrendo o processo de adsorção preferencialmente em monocamadas, o que corrobora com a hipótese de que os hidrogéis possuem grande afinidade com o herbicida paraquat. Por outro lado, a constante que indica a velocidade de adsorção  $K_2$  não sofreu alterações com o aumento da concentração de zeólita na matriz do polímero.

Analisando os resultados da isoterma, a quantidade máxima de paraquat que os hidrogéis suportam adsorver é expressa pelo parâmetro  $q_{max}$  obtidos a partir da isoterma de Freundlich-Langmuir (Tabela 1). Os valores obtidos a partir do modelo cinético de pseudosegunda ordem ( $q_e$ ) são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente para adsorção de paraquat ( $q_{exp}$ ) na concentração de 40 ppm (Tabela 3), sugerindo que os hidrogéis estavam próximos do seu ponto de saturação. Além disso, a quantidade teórica de paraquat adsorvida até o estado de equilíbrio,  $q_e$ , também está bem próxima dos valores obtidos experimentalmente.

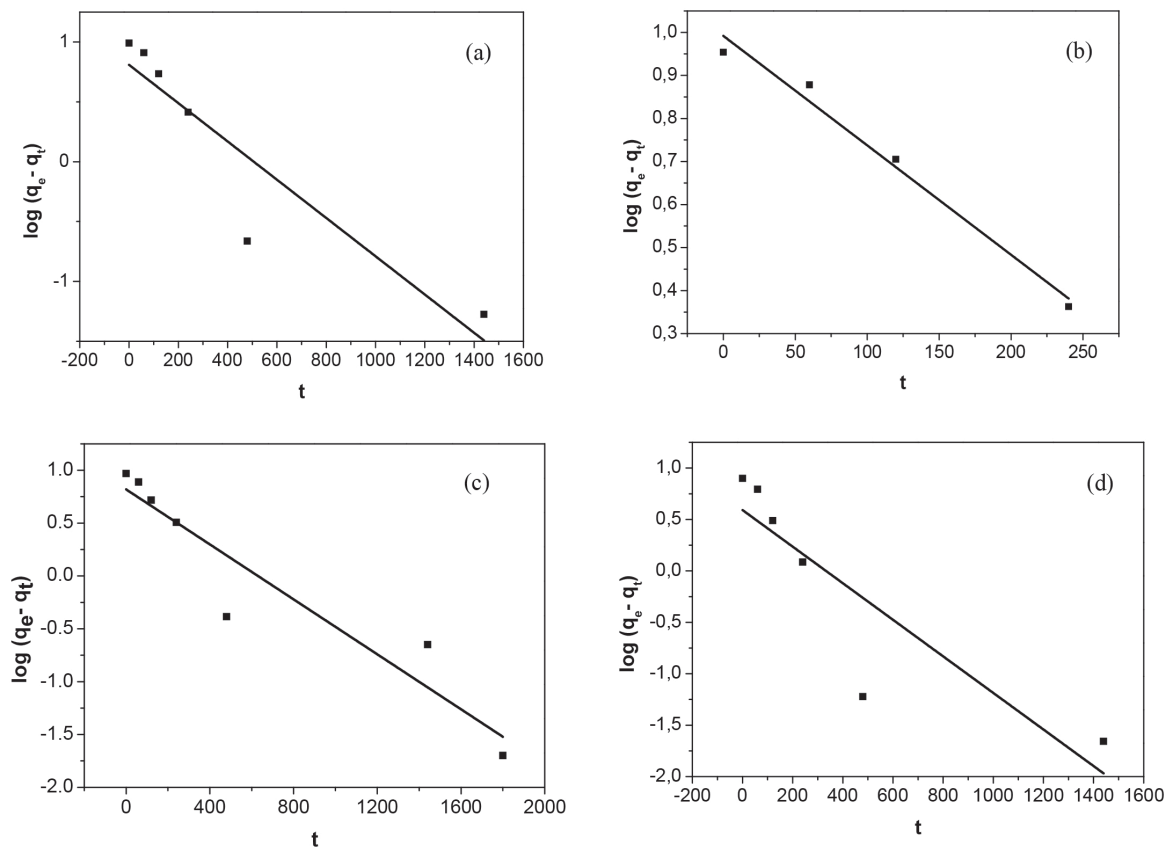


Figura 2. Curvas de pseudoprimeira ordem para adsorção de paraquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita

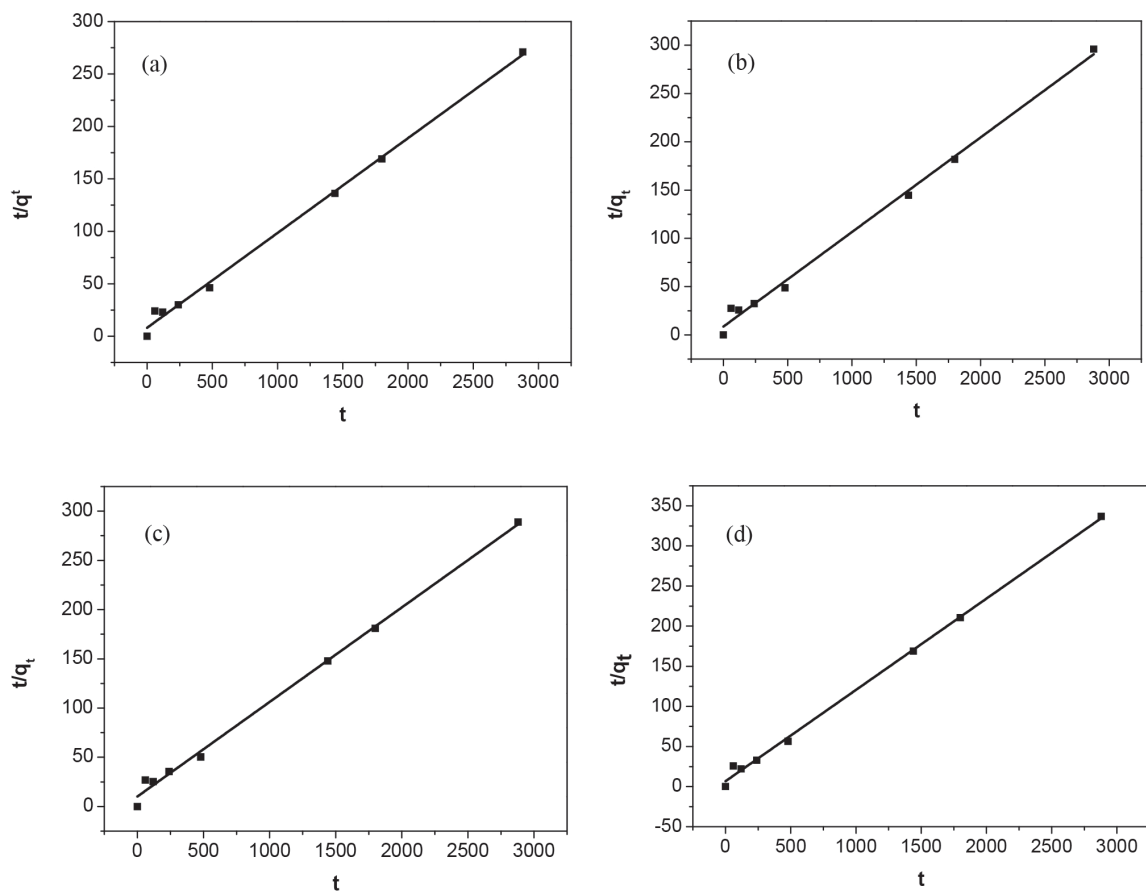


Figura 3. Curvas de pseudo segunda ordem para adsorção de paraquat pelos hidrogéis de 0% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) m/v de zeólita

**Tabela 2.** Valores das constantes de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para a adsorção de paraquat pelos hidrogéis controle, 10%, 15% e 20% m/v de zeólita

Pseudoprimeira ordem			
Hidrogel	$K_1$ (1 min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0% zeólita	-0,003	6,432	0,819
10% zeólita	-0,005	9,820	0,973
15% zeólita	-0,003	6,592	0,882
20% zeólita	-0,004	3,902	0,737
Pseudosegunda ordem			
Hidrogel	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0% zeólita	0,001	11,074	0,998
10% zeólita	0,001	10,214	0,997
15% zeólita	0,0009	10,414	0,995
20% zeólita	0,001	8,787	0,997

**Tabela 3.** Comparativo entre a capacidade máxima de adsorção dos hidrogéis ( $q_{max}$ ), quantidade teórica de paraquat adsorvido ( $q_e$ ) e a quantidade experimental de paraquat adsorvido em solução com 40 ppm ( $q_{exp}$ ) para os diferentes nanocompósitos estudados

Hidrogel	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )
0% zeólita	10,658	11,074	10,625
10% zeólita	9,735	10,214	9,733
15% zeólita	9,985	10,414	9,971
20% zeólita	8,536	8,787	8,552

## CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que as quantidades de reagentes utilizadas foram apropriadas, uma vez que ao adicionar a zeólita nas diferentes concentrações não houve precipitação, formando com sucesso os hidrogéis. Os resultados de espectroscopia UV-Vis apontam que tanto o hidrogel com zeólita quanto o hidrogel sem zeólita foram capazes de adsorver praticamente todo pesticida presente na solução em que foram alojados. Analisando os resultados das isotermas, temos que, para ambos hidrogéis, o modelo matemático mais apropriado, considerando o coeficiente de regressão linear, é o de Freundlich-Langmuir. Utilizando o parâmetro K, podemos afirmar que o hidrogel com 20% de zeólita possui um grau de afinidade maior com pesticida do que o hidrogel sem zeólita. O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos, indicando que o modelo de sorção do pesticida paraquat se assemelha ao modelo de quimiosorção. Diante dos resultados, esses novos hidrogéis apresentam-se como materiais promissores para aplicação na agricultura, mais especificamente, na remediação de águas contaminadas por pesticidas e em sistemas de liberação controlada de herbicidas.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, estão apresentados os gráficos referentes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura e Freundlich-Langmuir, respectivamente (Figuras 1S-4S).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à Fapesp pelas bolsas concedidas e pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Ferreira Junior, C. R.; Moura, M. R.; Aouada, F. A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *17*, 5878.
- Costa, A. M. S.; Mano, J. F.; *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 344.
- Ooi, S. Y.; Ahmad, I.; Amin, M. C. I. M.; *Ind. Crops Prod.* **2016**, *93*, 227.
- Fernandes, R. S.; Moura, M. R.; Aouada, F. A.; *Quim. Nova* **2017**, *40*, 60.
- Nguyen, Q. V.; Huyn, D. P.; Park, J. H.; Lee, D. S.; *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 602.
- Ma, S.; Yu, B.; Pei, X.; Zhou, F.; *Polymer* **2016**, *98*, 516.
- Kamoun, E. A.; Chen, X.; Eldin, M. S. M.; Kenawy, E. S.; *Arabian J. Chem.* **2015**, *8*, 1.
- Guilherme, M. R.; Aouada, F. A.; Fajardo, A. R.; Martins, A. F.; Paulino, A. T.; Davi, M. F. T.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C.; *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 365.
- Buwalda, S. J.; Boere, K. W. M.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Vermonden, T.; Hennink, W. R.; *J. Control. Release* **2014**, *190*, 254.
- Zhou, C.; Wu, Q.; *Colloids Surf., B.* **2011**, *84*, 155.
- Colella, C.; Wise, W. S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *189*, 4.
- Montolavo, S.; Guerrero, L.; Borja, R.; Sánchez, E.; Milán, Z.; Cortés, I.; La Rubia, M. A.; *Appl. Clay Sci.* **2012**, *58*, 125.
- Maulvi, F. A.; Lakdawala, D. H.; Shaikh, A. A.; Desai, A. R.; Choksi, H. H.; Vaidya, R. J.; Ranch, K. M.; Koli, A. R.; Vyas, B. A.; Shah, D. O.; *J. Control. Release* **2016**, *226*, 47.
- Lopes, J. L. W.; Silva, M. R.; Saad, J. C. C.; Angélico, T. S.; *Ciência Florestal* **2010**, *20*, 217.
- Alemzadeh, I.; Vossoughi, M.; *Chem. Eng. Process.* **2002**, *41*, 707.
- Morillo, E.; Villaverde, J.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *586*, 576.
- Almeida, G. L.; Schmitt, G. C.; Bairros, A. V.; Emanuelli, T.; Garcia, S. C.; *Ciência Rural* **2007**, *37*, 1506.
- Serra, A.; Domingos, F.; Prata, M. M.; *Acta Med. Port.* **2003**, *16*, 25.
- Martins, T.; *Semina* **2013**, *34*, 175.
- Aouada, F. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2009.
- Oliveira, L. F. C.; Lemke-de-Castro, M. L.; Rodrigues, C.; Borges, J. D.; *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2010**, *17*, 776.
- Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará*, **2014**.
- Mushtaq, M.; Bhatti, H. N.; Iqbal, M.; Noreen, S.; *J. Environ. Manage.* **2016**, *176*, 21.
- Sousa, D. N. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2011.