



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

MACIEL DE LIMA SILVESTRE

**BENTONITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ORGÂNICOS APLICADAS NA
ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS**

**CAMPINA GRANDE
2022**

MACIEL DE LIMA SILVESTRE

**BENTONITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ORGÂNICOS APLICADAS NA
ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Licenciatura em Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito

**CAMPINA GRANDE
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S587b Silvestre, Maciel de Lima.
Bentonitas modificadas com cátions orgânicos aplicadas na adsorção de corantes aniônicos [manuscrito] / Maciel de Lima Silvestre. - 2022.
18 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.
"Orientação : Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito, Departamento de Química - CCT."
1. Bentonitas. 2. Corantes aniônicos. 3. Organobentonitas.
4. Águas residuais. I. Título

21. ed. CDD 363.728 4

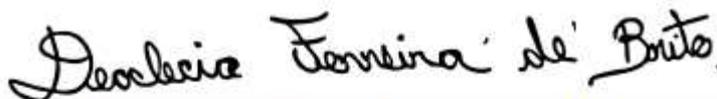
MACIEL DE LIMA SILVESTRE

BENTONITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ORGANICOS APLICADAS NA
ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Licenciatura em Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Química.

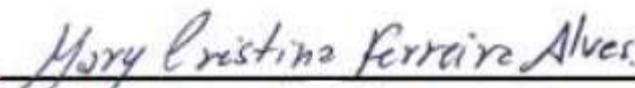
Aprovado em: 30 / 11 / 2022.

BANCA EXAMINADORA



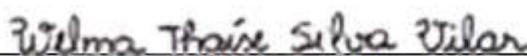
Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito

(Orientador – DQ / UEPB)



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

(Examinadora – DQ / UEPB)



Profa. Dra. Welma Thaise Silva Vilar

(Examinadora – DQ / UEPB)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado forças para enfrentar todas as dificuldades encontradas ao longo dessa trajetória acadêmica, sem Ele, nunca poderia alcançar essa conquista.

Aos meus pais, Adivina e Manoel, por todo o apoio, incentivo e sacrifício para me proporcionar essa conquista, sem eles eu não seria nada.

Ao meu irmão Mailson, por sempre estar ao meu lado e me aconselhar nas situações difíceis.

A minha noiva Yasmin, por sempre me ajudar em situações complicadas no decorrer do curso, pelo companheirismo e paciência.

Ao Prof. Dr. Deoclecio, pela orientação, paciência, dedicação, comprometimento e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores pelos quais tive o prazer de conhecer, e que acompanharam e colaboraram na minha jornada acadêmica.

A todos os companheiros de curso, pelo companheirismo, união e amizade de todos.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura da montmorillonita.....	9
Figura 2 –	Estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio.....	10
Figura 3 –	Metodologia de síntese das organobentonitas.....	10
Figura 4 –	Padrões de DRX para (a) bentonita bruta e as modificadas Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-5h-25°C, Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C.....	12
Figura 5 –	Espectros FTIR para a bentonita bruta e para as modificadas Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-5h-25°C, Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C...	13
Figura 6 –	Influência do tempo na adsorção do corante.....	14
Figura 7 –	Influência do pH na adsorção do corante.....	14
Figura 8 –	Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante.....	15
Figura 9 –	Imagem da solução do corante antes e após o processo de adsorção com 50 mg do adsorvente.....	15

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	METODOLOGIA	9
2.1	Materiais	9
2.2	Métodos	10
2.2.1	<i>Preparação da organobentonita</i>	10
2.2.2	<i>Caracterização da organobentonita</i>	11
2.3	Testes de adsorção	11
2.3.1	<i>Isoterma de tempo</i>	11
2.3.2	<i>Isoterma de pH</i>	11
2.3.3	<i>Isoterma de dosagem de adsorvente</i>	11
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	12
3.1	Difratometria de raios X (DRX)	12
3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	13
3.3	Testes de adsorção com o corante vermelho de remazol	13
3.3.1	<i>Isoterma de tempo</i>	13
3.3.2	<i>Isoterma de pH</i>	14
3.3.3	<i>Isoterma de dosagem de adsorvente</i>	15
4	CONCLUSÃO	16
	REFERÊNCIAS	16

BENTONITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ORGÂNICOS APLICADAS NA ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS

Maciel de Lima Silvestre

RESUMO

Bentonitas modificadas com compostos orgânicos têm sido bastante aplicadas na adsorção de poluentes presentes em águas residuais, principalmente corantes, os quais são descartados de maneira incorreta principalmente por indústrias têxteis. Este trabalho teve como objetivo a modificação química da estrutura da argila bentonita visando a formação de um híbrido orgânico/inorgânico com propriedades de adsorção de poluentes aniônicos. Foi utilizado como modificador orgânico o brometo de hexadeciltrimetilamônio e aplicada a metodologia de intercalação por troca iônica do cátion orgânico na região interlamelar da bentonita sob agitação constante e diferentes temperaturas e tempos de síntese. Os resultados de DRX indicaram eficiência na incorporação do cátion orgânico na estrutura da bentonita, visto que todos os híbridos sintetizados apresentaram deslocamento do pico principal da montmorillonita para valores menores de 2θ indicando um aumento do espaçamento basal, variando de 1,26nm na bentonita bruta para até 1,89nm nos híbridos. Os resultados de FTIR corroboraram com os de DRX e todos os híbridos apresentaram bandas atribuídas às vibrações de ligações CH_2 e CH_3 , não presentes na bentonita bruta e típicas de compostos orgânicos, demonstrando que o método de síntese aplicada foi eficiente na formação da organobentonita. Os híbridos obtidos foram aplicados no processo de adsorção do corante aniônico vermelho de remazol (RB) em que diferentes parâmetros (tempo de contato, pH do meio e concentração do híbrido) foram variados como forma de obter as melhores condições para o processo. Todos os híbridos aplicados apresentaram alta capacidade de adsorção do corante utilizado, chegando a 99% de adsorção e demonstrando que os mesmos são potenciais adsorventes de poluentes orgânicos de meios aquáticos.

Palavras-chave: Bentonitas, Corantes aniônicos, Organobentonitas, Águas residuais.

BENTONITES MODIFIED WITH ORGANIC CATION APPLIED IN THE ADSORPTION OF ANIONIC DYES

Maciel de Lima Silvestre

ABSTRACT

Bentonites modified with organic compounds have been widely applied in the adsorption of pollutants present in wastewater, mainly dyes, which are discarded incorrectly mainly by textile industries. The objective of this work was the chemical modification of the bentonite clay structure aiming at the formation of an organic/inorganic hybrid with adsorption properties of anionic pollutants. Hexadecyltrimethylammonium bromide was used as an organic modifier and the methodology of intercalation by ionic exchange of the organic cation in the interlamellar region of bentonite was applied under constant agitation and different temperatures and times of synthesis. XRD results indicated efficiency in the incorporation of the organic cation in the bentonite structure, since all hybrids synthesized showed displacement of the main peak of montmorillonite to values lower than 2θ , indicating an increase in basal spacing, ranging from 1.26nm in crude bentonite to up to 1.89 nm in hybrids. FTIR results corroborated those of DRX and all hybrids showed bands attributed to vibrations of CH₂ and CH₃ bonds, not present in crude bentonite and typical of organic compounds, demonstrating that the applied synthesis method was efficient in the formation of organobentonite. The hybrids obtained were applied in the process of adsorption of the anionic dye remazol red (RB) in which different parameters (contact time, medium pH and hybrid concentration) were varied in order to obtain the best conditions for the process. All applied hybrids showed high adsorption capacity of the dye used, reaching 99% adsorption and demonstrating that they are potential adsorbents of organic pollutants in aquatic environments.

Keywords: Bentonites, Anionic dyes, Organobentonites, Wastewater.

1

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais ocasionados pelo descarte incorreto de substâncias nocivas para o meio ambiente têm se tornado cada vez mais intenso, um reflexo diretamente proporcional ao crescimento populacional e tecnológico, o que causa imensos danos na qualidade do solo, ar, água e por consequência grande impacto negativo na saúde pública (AVILA et al., 2021).

O lançamento de efluentes coloridos em córregos e rios, em sua maior parte constituídos por corantes derivados de indústrias têxteis, ocasionam diversos problemas ambientais, principalmente pelas consequências causadas na qualidade da água e nos seres vivos que dependem direta e indiretamente da mesma. Além disso, os corantes apresentam em sua grande maioria alta toxicidade, afetando toda cadeia alimentar, principalmente a aquática,

¹ Graduado em Licenciatura Plena em Química. E-mail: limamaciel64@gmail.com

além de diminuir a penetração de radiação solar e por consequência a atividade fotossintética, sendo também cancerígenos e mutagênicos (OUSSALAH e BOUKERROUI, 2020).

O setor têxtil apresenta um destaque diferenciado quando se trata de poluição por meio de corantes, devido a seu grande parque industrial, o que gera grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Os efluentes têxteis têm como principal característica serem altamente coloridos, além disso, são projetados para serem resistentes à degradação pela luz ou por um agente oxidante, tornando-os mais difíceis de serem removidos por métodos convencionais de tratamento de água (TAHIR, et al., 2013).

Entre a maior parte dos corantes têxteis produzidos e utilizados em todo o mundo, cerca de 70% deles são corantes azoicos ($-N=N-$). Isso se dá a sua variedade de cores disponíveis se comparados aos corantes naturais, tornando-os a maior classe de corantes sintéticos lançados no mercado. Um corante do grupo azo amplamente utilizado é o Vermelho de Remazol, que assim como os demais desse grupo, também possui baixíssima biodegradabilidade, o que quando descartado incorretamente causa diversos problemas ambientais e de saúde pública, pois apresentam propriedades tóxicas, cancerígenas e mutagênicas (AVILA, et al., 2021; LEAL, et al., 2021).

Dessa forma, surge a necessidade de novas tecnologias e métodos para o tratamento desses efluentes, o que pode ser possibilitado pelo desenvolvimento de novos materiais de baixo custo, versáteis, não agressivos ao meio ambiente e principalmente de grande abundância na região. Um dos materiais que possui tais características são as argilas bentonitas, que entre outras aplicações, é bastante utilizada por sua capacidade de adsorção de alguns poluentes (OUSSALAH e BOUKERROUI, 2020).

Diante desse contexto, a adsorção é um tratamento promissor para remoção de poluentes, podendo produzir efluentes de melhor qualidade devido à sua alta eficiência e ter uma aplicação relativamente simples e seletiva (ZHANG, et al., 2020). Diversos estudos relatam uma variedade de adsorventes utilizados para remover contaminantes, sendo um dos mais abordados os estudos com bentonitas modificadas, o qual é um método promissor para remoção de poluentes de águas residuais por seu baixo custo, grande área de superfície específica e alta estabilidade química, e térmica (ZHU, et al., 2015; CAO, et al., 2019).

É possível encontrar uma grande variedade de adsorventes para remoção de vários tipos de contaminantes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos presentes no meio ambiente, viabilizando ainda mais o estudo de novos materiais com esta finalidade (ZHU, et al., 2015), principalmente quando leva em consideração materiais de baixo custo e abundantes na região, como é o caso das bentonitas no estado da Paraíba.

As argilas bentonitas são compostas principalmente pelo argilomineral lamelar chamado de montmorillonita (tipo 2:1), em que cada lamela é formada por duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica no meio (BERGAYA, et al., 2011). Em sua forma natural já são amplamente aplicadas na adsorção de poluentes carregados positivamente (catiônicos), sendo essa propriedade atribuída a carga superficial negativa da montmorillonita, resultante da substituição isomórfica dos metais que compõem sua estrutura, o que gera uma deficiência de carga positiva que é compensada na região interlamelar por cátions hidratados, principalmente Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , gerando a capacidade de troca catiônica (CTC), a qual é uma propriedade de grande importância para a modificação química das bentonitas (BERGAYA et al, 2011). Porém, para que as bentonitas apresentem capacidade para adsorver poluentes aniônicos, como o corante utilizado neste trabalho, é necessário modificar sua estrutura (SILVA, et al., 2013; AVILA, et al., 2021).

A capacidade de troca catiônica (CTC) aliada à propriedade de variar seu espaçamento basal com a hidratação facilita a intercalação de outros tipos de cátions nessa região da montmorillonita. Vale ressaltar, que a característica de aumentar o espaço entre as lamelas é

ainda mais expressiva nas bentonitas sódicas, devido às mesmas possuírem maior capacidade de expandir quando hidratadas, tornando-as mais atrativas para este tipo de modificação aqui proposta (BHATTACHARYYA e GUPTA 2008; BRIGATTI et al., 2013).

Existem diversas formas de modificações possíveis para esses argilominerais, como troca iônica (BERGAYA et al., 2011; LAGALY et al., 2013), tratamento ácido (MAO, et al., 2020), piralização (ZHANG, et al., 2020), entre outros. Entretanto, a modificação realizada neste trabalho foi a intercalação do cátion orgânico pelo método de troca iônica.

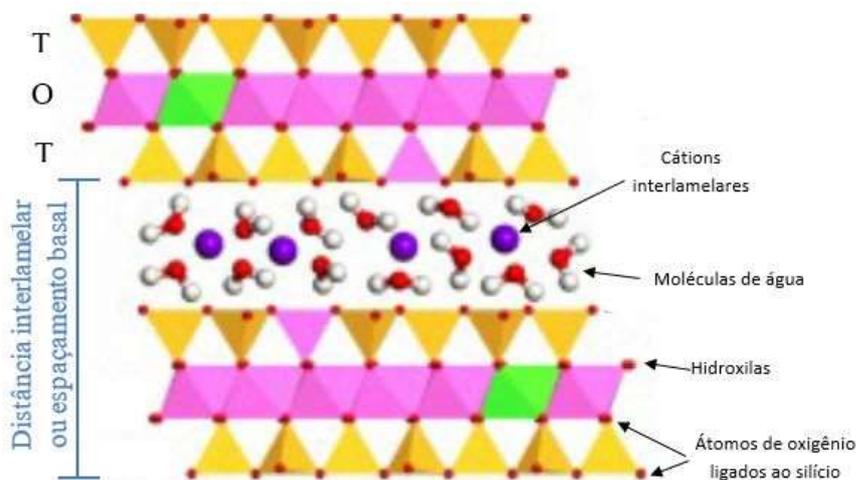
Diante o exposto, este trabalho teve como objetivo incorporar organocátions oriundos do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio na região interlamelar da montmorillonita pelo processo de intercalação por troca iônica para obter bentonitas com caráter organofílico, caracteriza-las e aplicá-las na adsorção do corante aniônico vermelho de remazol RB, bem como avaliar a influência de diferentes parâmetros de síntese e de aplicação no processo de adsorção.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

Foi utilizado uma bentonita sódica (Bent) com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol(+)/kg, medido pelo método da troca com amônio, valor que condiz com a faixa de CTC observada em montmorillonitas, cujos valores estão entre 80-120 cmol(+)/kg (BERGAYA, et al., 2011). A estrutura da montmorillonita é apresentada na Figura 1.

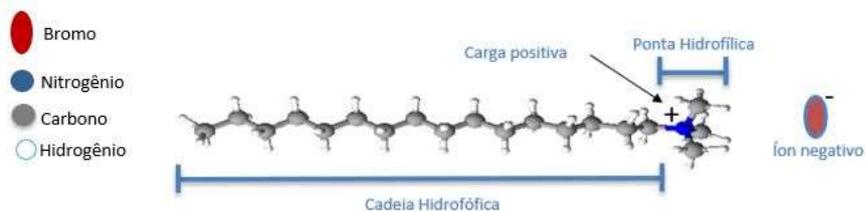
Figura 1 - Estrutura da montmorillonita.



Fonte: Adaptado de ZHU (2015).

O organocátion utilizado como modificador foi o cátion do sal de amônio quaternário brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) (Sigma-Aldrich, 98%), diluído em água destilada e com concentração de 100% da capacidade de troca catiônica. A estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio.



Fonte: Próprio autor (2022).

O corante utilizado foi o vermelho de remazol RB, (tetrasódio 4-[[4-cloro-6-(4-sulfonatoanilino)-1,3,5-triazin-2-il]amino] -5-óxido 7-sulfo-6-[[4-(2-sulfonatoetilsulfonil) fenil] diazenil] naftaleno-2-sulfonato), fornecido por a Dye Star Company, Brasil.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação da organobentonita

A bentonita (4g) foi colocada em contato com 100 mL de uma solução do brometo de hexadeciltrimetilamônio com concentração igual a 100% da CTC da bentonita. A mistura foi submetida a agitação constante em temperaturas de 25 °C e 60 °C por tempos de 3 h e 5 h para posteriormente se analisar a melhor condição para a formação da organobentonita. Após o tempo de troca iônica aplicado, os sólidos obtidos foram separados da solução por centrifugação, posteriormente foram lavados repetidamente com água destilada para se retirar o excesso de surfactante que não tenha sido incorporado, secos em estufa a 60 °C, desaglomerados, peneirados em peneira de 200mesh e encaminhados para caracterizações.

Os sólidos sintetizados foram nomeados de acordo com tempo e temperatura de síntese em: Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-5h-25°C, Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C. A Figura 3 apresenta a metodologia de síntese das organobentonitas.

Figura 3 - Metodologia de síntese das organobentonitas.



Fonte: Próprio autor.

2.2.2 Caracterização da organobentonita

A bentonita bruta e as modificadas foram caracterizadas por difratometria de raios X em que os difratogramas foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro modelo XD3A, marca Shimadzu, operando em velocidade de varredura de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$, utilizando como fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406\text{nm}$) e 2θ de $1,5$ a 70° , voltagem de 2 kV, à temperatura ambiente. Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (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.

2.3 Testes de adsorção

Os testes de adsorção em meio aquoso foram realizados pelo método de batelada (SALCEDO, et al., 2021), colocando a bentonita modificada com o surfactante hexadeciltrimetilamônio em contato com a solução do corante vermelho de ramazol em uma mesa agitadora com agitação constante a 200 rpm em temperatura ambiente. Foram realizados ensaios de adsorção de tempo, pH e dosagem de adsorvente, para verificar o quanto essas variáveis influenciam no processo de adsorção. No fim de cada ensaio, as amostras foram centrifugadas por 10min a 5000rpm, sendo a concentração de corante pós ensaio de adsorção determinada por espectroscopia de adsorção molecular na região do UV-Vis. O equipamento utilizado foi um espectrômetro SHIMADZU, modelo UV-1800, nas faixas de 1-45ppm, utilizando o comprimento de onda de 516nm (região de maior absorção do vermelho de ramazol). A curva de calibração foi construída com padrão de 200mg/L, a fim de quantificar a quantidade de corante adsorvido, além disso, foi possível observar um bom ajuste da mesma apresentando R^2 próximo a unidade.

2.3.1 Isoterma de tempo

Inicialmente foi verificado a influência do tempo no processo de adsorção. As amostras de 50mg de bentonita modificada foram colocadas em contato com 25mL da solução de vermelho de ramazol com concentração de 200 ppm a temperatura ambiente e mantidas sob agitação constante de 200 rpm. Os tempos de agitação foram: 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min, 210 min e 240 min.

2.3.2 Isoterma de pH

Após definido o tempo de maior adsorção, foi verificado a influência do pH do meio. Foi utilizado pH 3,0, pH 7,0 e pH 10, sendo utilizado 50mg de bentonita modifica em contato com 25mL de solução de vermelho de ramazol 200ppm no tempo de saturação da adsorção obtido na isoterma de tempo. Foi utilizado ácido clorídrico e hidróxido de sódio para regular o pH da solução, ambos em concentração de 0,1mol/L.

2.3.3 Isoterma de dosagem de adsorvente

Após definido o tempo de saturação e o pH de maior adsorção, fixou-se ambos e variou-se a massa de adsorvente, sendo utilizado massas de 25, 50,75 e 100 mg de bentonita modificada. As mesmas foram colocadas em contato com volume de 25mL da solução de vermelho de ramazol 200ppm para verificar o efeito da dosagem do adsorvente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

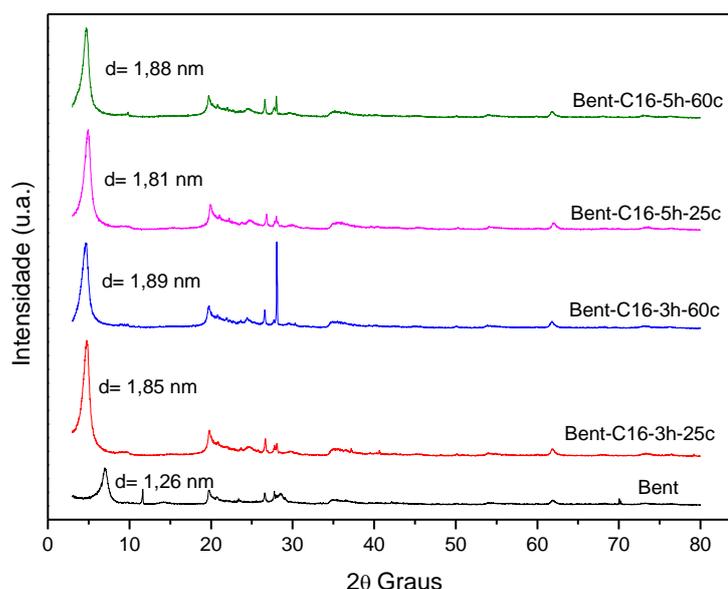
3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 4 apresenta os padrões de difração de raios-x para bentonita bruta, como também para as bentonitas modificadas com o surfactante.

O padrão de DRX da bentonita bruta indicou que a montmorillonita (Mt) é o principal constituinte. O pico principal da Mt é observado em valor de $2\theta = 7,24$, indicando um espaçamento basal (distância interlamelar) $d(001)$ de 1,26 nm, característico da Mt sódica, de acordo com estudos anteriores (OLIVEIRA et al.,2021; FRANÇA et al., 2019).

Também é possível observar outras reflexões em $2\theta = 19,8, 28,5, 34,9$ e $61,8$, que também estão relacionadas a fases Mt. A reflexão em $61,8$ foi associada com o plano (060), apresentando uma distância interplanar de 0,149nm, característica da Mt dioctaédrica (FRANÇA, et al., 2019). Também é possível observar uma reflexão em $26,5$, mostrando a presença da impureza quartzo (GONG, et al.,2016).

Figura 4 - Padrões de DRX para (a) bentonita bruta e as modificadas Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-5h-25°C, Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C.



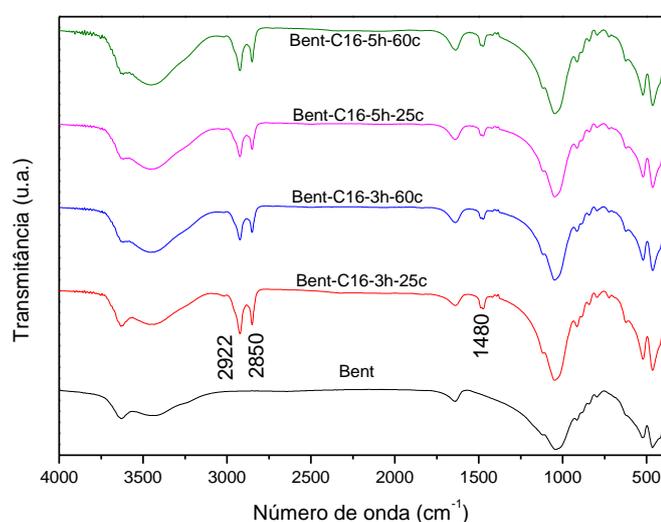
Após o tratamento da Mt com o surfactante, em todos os ensaios de tempo e temperatura é possível observar que em todos os sólidos ocorreu o deslocamento do pico 001 de $2\theta = 7,24$ na bentonita bruta para valores menores nas modificadas, indicando o aumento do espaçamento basal. Os novos espaçamentos basais foram de 1,85, 1,89, 1,81 e 1,88nm para Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-3h-60°C, Bent-C16-5h-25°C e Bent-C16-5h-60°C respectivamente. O aumento do espaçamento basal sugere a intercalação do cátion orgânico no espaço interlamelar da montmorillonita, indicando a eficiente organofilização da mesma.

Todos as amostras modificadas apresentaram espaçamentos basais semelhantes, pouco variando em função do tempo de agitação e das diferentes temperaturas submetida, o que pode ser um indicativo que o processo de intercalação pode ocorrer em tempos ainda menores do que foram estudados e em temperatura ambiente, facilitando o processo e diminuindo os custos.

3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de infravermelho para a bentonita bruta e para as modificadas são apresentados na Figura 5. É possível observar em todos os espectros bandas em aproximadamente 3632 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao estiramento de ligações O-H das moléculas de água presente na estrutura. As várias bandas presentes na região de 400 a aproximadamente 1000 cm^{-1} são atribuídas ao esqueleto inorgânico da Bentonita (FRANÇA, et al., 2019; ZHANG, et al, 2020).

Figura 5 - Espectros FTIR para a bentonita bruta e para as modificadas Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-5h-25°C, Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C.



Os espectros de FTIR das bentonitas modificadas corroboram com os resultados de DRX e apontam para a eficiente incorporação dos cátions orgânicos da estrutura da bentonita. Após serem modificadas com o hexadeciltrimetilamônio, é possível observar que para todos os híbridos formados, independente do tempo de agitação e temperatura de síntese, novas bandas bem evidentes surgiram em aproximadamente 2922 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações CH_2 , respectivamente (FRANÇA, et al., 2019; GUO, et al.,2020). Foi também observado o surgimento de uma banda em aproximadamente 1480 cm^{-1} , atribuída as vibrações CH_3 (BRITO, et al.,2018). Todas essas novas bandas observadas nas bentonitas modificadas são características da presença de material orgânico na estrutura das mesmas.

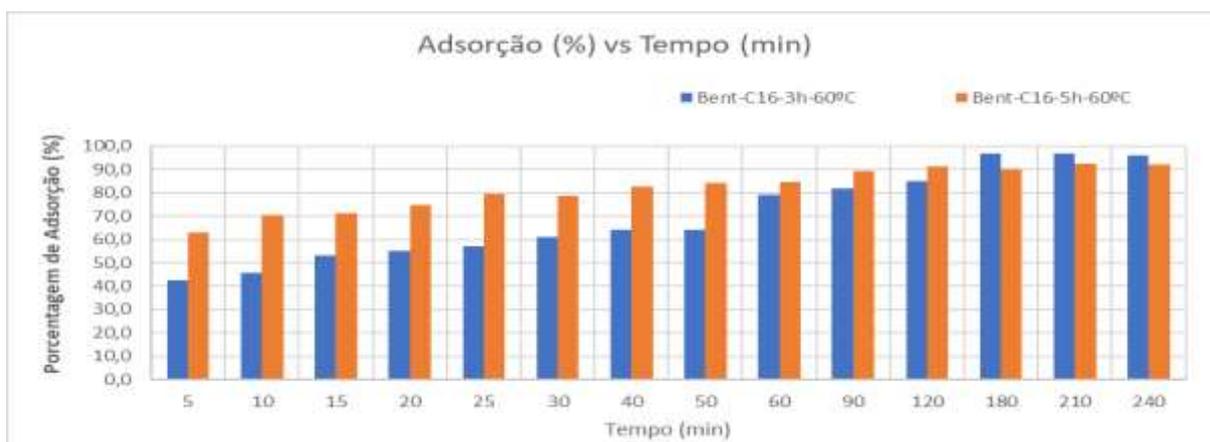
3.3 Teste de adsorção com o corante vermelho de remazol

Até o presente momento, dos quatro híbridos sintetizados, foram aplicados no processo de adsorção apenas dois deles, Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C.

3.3.1 Isotermas de tempo

A Figura 6 apresenta os dados obtidos para isoterma de tempo, nos quais é possível observar a eficiência dos híbridos na adsorção do corante em função do tempo de contato.

Figura 6 - Influência do tempo na adsorção do corante.



Fonte: Próprio Autor (2022).

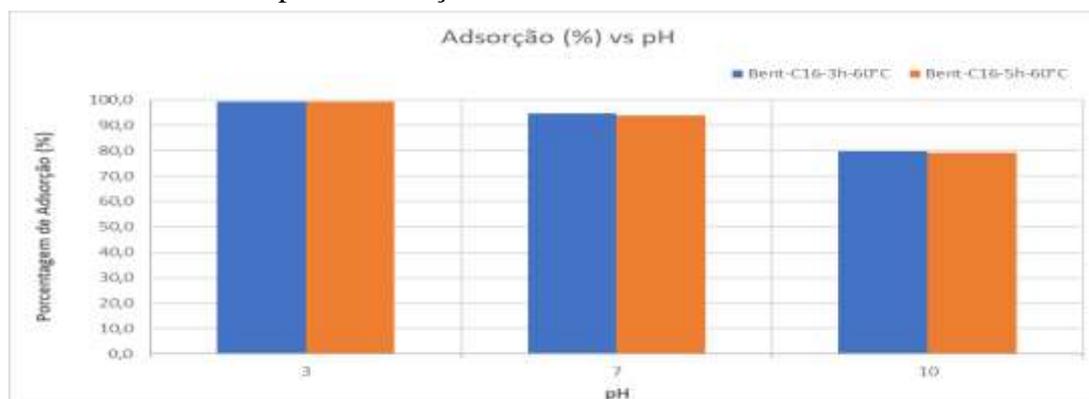
Os dados cinéticos mostram que o tempo de equilíbrio durante a adsorção é de aproximadamente 180 min, com percentuais de remoção muito semelhantes, sendo 96,73 e 90,23% para os híbridos Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C respectivamente, demonstrando o potencial de adsorção dos híbridos aplicados. Conforme observa-se na Figura 6, o híbrido sintetizado em 5h mostrou uma adsorção mais rápida, enquanto o sintetizado em 3h demonstrou uma cinética mais lenta. Apesar disso, é possível perceber que ambos apresentaram uma adsorção acima de 90% em 180 min de contato com a solução do corante. Resultados semelhantes foram obtidos por SALCEDO et al., (2021).

Os resultados observados foram satisfatórios, visto que, a bentonita não modificada adsorveu quantidades insignificantes do corante aniônico. Este fato provavelmente está relacionado à sua carga superficial negativa, impossibilitando a adsorção desses tipos compostos (SALCEDO, et al., 2021).

3.3.2 Isotermas de pH

A Figura 7 apresenta os resultados da variação de pH do meio e pode-se observar que o meio ácido favorece o processo de adsorção e apresenta melhor resultado para ambos os híbridos aplicados. Porém, em pH próximo à neutralidade (pH da própria solução do corante), os resultados de adsorção foram superiores a 90%.

Figura 7 - Influência do pH na adsorção do corante.



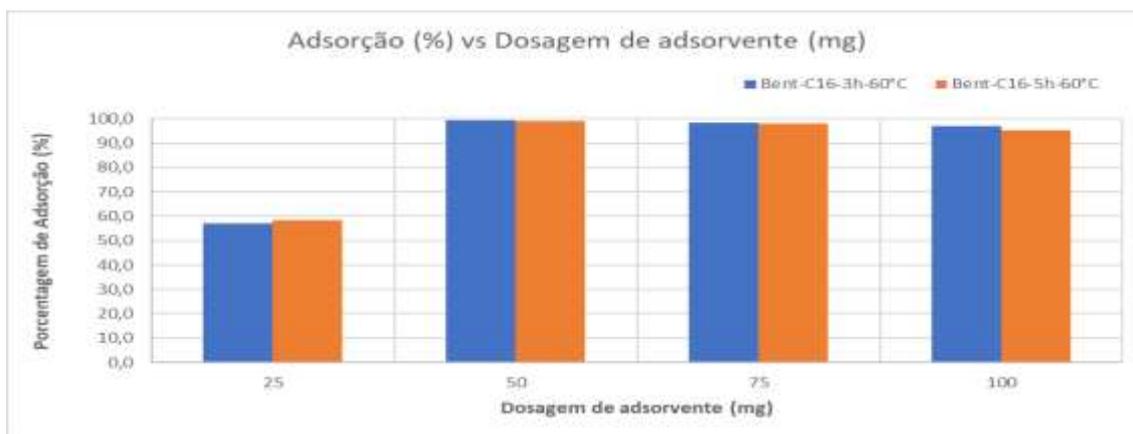
Fonte: Próprio Autor (2022)

Observa-se que em pH alcalino a eficiência de adsorção do corante aniônica é diminuída quando comparado com pH ácido e neutro. Esses resultados corroboram com trabalhos disponíveis na literatura (GUO, et al.,2020; ÁVILA, et al.,2021).

3.3.3 Isotermas de dosagem de adsorvente

Foi estudado também a influência da quantidade de massa do adsorvente no processo de adsorção do citado corante. A Figura 8 apresenta esses resultados.

Figura 8 - Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante.



Fonte: Próprio Autor (2022).

Na maioria das vezes, a porcentagem de corante removido aumenta com o aumento da concentração do adsorvente, devido ao maior número de sítios de adsorção que estarão disponíveis. A influência da quantidade de adsorvente dá uma ideia da capacidade de remover um determinado corante. Além disso, usar menos adsorvente é economicamente benéfico (ÁVILA, et al.,2021).

Para este teste, o tempo e pH foram fixados em 180 min e pH 3. As massas de adsorvente utilizadas foram de 25, 50, 75 e 100mg. A Figura 8 mostra que o equilíbrio da dosagem de adsorvente observado foi atingido na massa de 50 mg para Bent-C16-3h-60°C e Bent-C16-5h-60°C. A porcentagem de adsorção foi de 99,3% para Bent-C16-3h-60°C e 99,2% para Bent-C16-5h-60°C na melhor condição.

A Figura 9 apresenta imagem da solução do corante antes e após o processo de adsorção com o híbrido.

Figura 9 - Imagem da solução do corante antes e após o processo de adsorção com 50 mg do adsorvente.



Fonte: Próprio Autor (2022).

Observa-se na Figura 9 que após o processo de adsorção com os híbridos aplicados, a solução do corante fica límpida, ou seja, praticamente todo o corante é adsorvido pelo híbrido, podendo observar que o sólido fica vermelho, demonstrando o grande potencial dos híbridos sintetizados como adsorventes de corantes aniônicos.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a bentonita modificada com hexadeciltrimetilamônio apresenta alta eficiência de adsorção de corantes aniônicos presentes em águas residuais e que essa capacidade é aumentada em meios ácidos, porém, bastante diminuída em pH alcalino. Os resultados de DRX demonstram que o espaçamento basal aumentou em todas as sínteses devido à intercalação do surfactante. Os espectros de FTIR mostraram bandas fortes na região de 2922 e 2850cm⁻¹, característica de deformações CH₂. Ambos resultados demonstraram a eficiente formação dos híbridos desejados, confirmando a eficácia do método de síntese utilizado.

REFERÊNCIAS

AVILA, M. C.; LICK, I. D.; COMELLI, N. A.; RUIZ, M. L. *Adsorption of an anionic dye from aqueous solution on a treated clay*. Groundwater for Sustainable Development, Volume 15, 2021, 100688, ISSN 2352-801X, <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100688>.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. F. **Clays and clay minerals** In: Maurizio Galimberti (ed). **Rubber-clay nanocomposites: science, Technology and Applications**. 1ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review**, Advances in Colloid and Interface Science, Volume 140, Issue 2, Pages 114-131, 2008.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. **Structure and mineralogy of clay minerals** In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, p. 21-81, 2013.

BRITO, D.F.; DA SILVA FILHO, E.C.; FONSECA, M.G.; JABER, M. **Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes**, Journal of Environmental Chemical Engineering (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>

CAO, Y.; ZHOU, G.; ZHOU, R.; WANG, C.; CHI, B., WANG, Y.; HUA, C.; QIU, J.; JIN, Y.; WU, S.; **Green Synthesis of Reusable Multifunctional γ -Fe₂O₃/Bentonite Modified by Doped TiO₂ Hollow Spherical Nanocomposite for Removal of BPA**, Science of the Total Environment (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134669>

FRANÇA, D.B.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E.C.; FONSECA, M.G.; JABER, M. **Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites**, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125109>.

GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G.; WANG, X. **A simple method for physical purification of bentonite**. *Applied Clay Science*, 119(), 294–300, 2016. doi:10.1016/j.clay.2015.10.031

GUO, W.; UMAR, A.; DU, Y.; WANG, L.; PEI, M. **Surface Modification of Bentonite with Polymer Brushes and Its Application as an Efficient Adsorbent for the Removal of Hazardous Dye Orange I**. *Nanomaterials*, 10(6), 1112–, 2020, doi:10.3390/nano10061112

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions. In: Clay escience, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, Cap. 10.3, p. 435-505, 2013.

LEAL, A. N. R.; OLIVEIRA, L. B. C.; LIMA, A. C. A.; AGUIAR, M. F.; SILVA, J.; CRUZ FILHO, I. J. **Remazol red dye removal in water solutions using a mixed adsorbent composed of aspergillus niger and elephant grass**. *Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental*, v. 10, p. 358-376, 2021.

MAO, J.; LV, G.; ZHOU, R. **Effect of acid-treated and hexadecyltrimethylammonium bromide–modified montmorillonites on adsorption performance of mycotoxins**. *Environ Sci Pollut Res* 27, 4284–4293 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07118-2>

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>.

OUSSALAH, A; BOUKERROUI, A. **Removal of cationic dye using alginate–organobentonite composite beads**. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 5(3), 55, 2020, doi:10.1007/s41207-020-00199-3

SALCEDO, M. F., MANSILLA, A. Y., COLMAN, S. L., IGLESIAS, M. J., ALVAREZ, V. A., CASALONGUÉ, C. A. **Efficacy of an organically modified bentonite to adsorb 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and prevent its phytotoxicity**. *Journal of Environmental Management*, 297, 2021. 113427. doi:10.1016/j.jenvman.2021.113427

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R; MENEZES, R. R; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. **Estudos de novas ocorrências de argilas bentoníticas do Estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração base água**. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 66(4), p. 485-491, 2013.

TAHIR, H; SULTAN, M; QADIR, Z. **Physiochemical Modification and Characterization of Bentonite Clay and Its Application for the Removal of Reactive Dyes**. *International Journal of Chemistry*, 5(3), 2013. doi:10.5539/ijc.v5n3p19

ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; LIU, S.; WU, Y.; ZHOU, Q.; ZHANG, Y.; ZHENG, X.; HAN, Y.; XIE, C.; LIU, N. *Adsorption of deoxynivalenol by pillared montmorillonite*. *Food Chemistry*, (2020), 128391–. doi:10.1016/j.foodchem.2020.128391.

ZHU, R.; CHEN, Q.; ZHOU, Q.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H. **Adsorbents based on motmorillonite for contaminant removal from water: A review**. *Applied Clay Science*, v. 123, p. 239-258, 2015.