



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL**

ANA CARLA OLIVEIRA DE BRITO

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BENTONITAS
ENRIQUECIDAS COM FERRO (II) E FERRO (III) NA ADSORÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS**

CAMPINA GRANDE

2017

ANA CARLA OLIVEIRA DE BRITO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BENTONITAS
ENRIQUECIDAS COM FERRO (II) E FERRO (III) NA ADSORÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS**

*Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Programa de
Graduação em Química Industrial do
Centro de Ciências e Tecnologia da
Universidade Estadual da Paraíba,
como requisito parcial à obtenção do
Título de bacharel em Química
Industrial.*

Orientador: Prof. Msc. Deoclecio Ferreira de Brito

CAMPINA GRANDE

2017

É expressamente proibida 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 da dissertação.

B862s Brito, Ana Carla Oliveira de.
Síntese, caracterização e aplicação de bentonitas enriquecidas com ferro (II) e ferro (III) na adsorção de corantes têxteis aniônicos [manuscrito] / Ana Carla Oliveira de Brito. - 2017.
58 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Me. Deodécio Ferreira de Brito, Departamento de Química".

1. Bentonitas. 2. Adsorção. 3. Troca iônica. 4. Corantes têxteis. I. Título.

21. ed. CDD 660.284 23

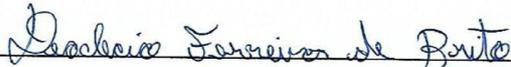
ANA CARLA OLIVEIRA DE BRITO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BENTONITAS
ENRIQUECIDAS COM FERRO (II) E FERRO (III) NA ADSORÇÃO
DE CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS**

*Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado como exigência
para obtenção do Título de Bacharel
em Química Industrial pela
Universidade Estadual da Paraíba –
UEPB*

Aprovado em: 21/08/2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof. MsC. Deoclécio Ferreira de Brito

(Orientador – DQ / UEPB)


Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

(Examinadora – DESA / UEPB)



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

(Examinador – DQ / UEPB)

Campina Grande – PB

2017

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por me dar força para ultrapassar os obstáculos. A minha querida mãe Ana Maria Oliveira de Brito. Ao meu companheiro e amigo de todas as horas Francisco Cid Conde Neto. Aos meus queridos irmãos Whelson Oliveira de Brito e Otávio Pequeno de Oliveira Neto. Agradeço por todo amor, carinho e atenção.

AGRADECIMENTOS

A Deus, força infinita e verdade absoluta de fé daqueles que acreditam e buscam graça e renovação. No Seu imenso amor e grandiosidade por nos dar a dádiva da vida, saúde e força.

A minha mãe Ana Maria Oliveira de Brito por tudo que representa em minha vida, pelos esforços e sacrifícios para me proporcionar educação, saúde e o mais importante um amor incondicional. Meu muito obrigado!

Aos meus lindos e queridos irmãos Whelson Oliveira de Brito e Otávio Pequeno de Oliveira Neto por serem meus amigos, por ajudarem e fazerem parte da minha vida. Amo vocês!

A todos os colegas de curso, que passaram por mim nessa caminhada acadêmica.

As minhas tias Evaneusa, Lourdes e Lindalva por terem me apoiado e incentivado a minha vida acadêmica.

Ao meu companheiro Francisco Cid Conde Neto, pela ajuda, incentivo, apoio companheirismo e paciência.

Aos amigos Arthur Castro e Jéssica Layanne pela paciência em sempre me atender, pela amizade verdadeira, apoio e companheirismo em todas as horas.

Obrigada aos meus amigos Newton Carlos e Raphael Lucas pela amizade, apoio, incentivo e ajuda, contribuindo da melhor forma possível para o andamento desse trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Química da UEPB pelas análises no fotômetro de chama.

Ao Professor Deoclécio Ferreira de Brito, pela orientação, paciência, amizade, sugestão e pela grande ajuda na realização desse trabalho.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB (LACOM) pelas caracterizações realizadas, em especial a professora Dra Maria Gardennia da Fonseca.

Aos professores que acompanharam minha luta e desempenho na universidade.

A UEPB, pela ajuda financeira.

De um modo geral, a todos aqueles que contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias eficientes e viáveis economicamente para a degradação e/ou remoção de contaminantes orgânicos, principalmente em corpos aquáticos, vem se tornando de grande importância e necessária nos últimos anos. Neste trabalho foi utilizada uma argila bentonita sódica, rica em argilomineral montmorillonita, bastante abundante no estado da Paraíba, sendo esse estado um dos maiores produtores do país. O objetivo desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e aplicar bentonitas enriquecidas com ferro na adsorção de corantes aniônicos, dando assim maior valor agregado a um material abundante na região. O trabalho foi desenvolvido no CCT da UEPB e no LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais) da UFPB. A bentonita utilizada passou por um processo de remoção de quartzo, com o objetivo de se obter um material mais puro e conseqüentemente mais cristalino, seguido de uma modificação química através do método de troca iônica dos íons de sódio presentes na região interlamelar do material inicial por íons de ferro, partindo de soluções de nitrato de ferro (III) e sulfato de ferro (II) e levando em consideração a capacidade de troca iônica da bentonita utilizada. Os sólidos foram sintetizados em duplicatas e em tempo de troca iônica de 72 horas, onde a troca iônica com os íons Fe^{3+} foi realizada em pH 2,2 e em pH 1,0, devido a maior estabilidade desse íon. Os testes de adsorção foram realizados utilizando como poluente o corante aniônico azul de remazol obtendo-se as isotermas de pH, tempo, concentração. A caracterização dos sólidos obtidos foi feita por DRX, infravermelho, fluorescência de raio X, UV-Vis do estado sólido e espectrofotometria de chama, demonstrando o enriquecimento da bentonita com íons de ferro, confirmando a eficiência do processo de troca iônica. Os testes de adsorção mostraram que a bentonita quando modificada e enriquecida com íons de ferro se apresenta como um bom adsorvente de corante aniônico, principalmente a enriquecida com íons Fe^{3+} . As isotermas mostraram que o melhor resultado de adsorção é obtido quando a mesma é realizada em pH 1,0 e os resultados cinéticos mostraram que os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: bentonita, adsorção, troca iônica, corantes.

ABSTRACT

The development of efficient and economically viable technologies for the degradation and / or removal of organic contaminants, especially in aquatic bodies, has become of great importance and necessity in recent years. In this work, the argillomineral montmorillonite sodium was subjected to an ion exchange in solutions of ferric nitrate and ferrous sulfate. The argillomineral montmorillonite is abundant in the state of Paraíba, thus giving greater added value to this regional material. The montmorillonite underwent a quartz removal process, aiming to obtain a purer material and consequently more crystalline, taking into account the ion exchange capacity of the montmorillonite used (the influence of some reaction parameters was analyzed). The work was developed in the CCT of the UEPB and in the LACOM (Laboratory of Fuels and Materials), located in the CCEN of the Federal University of Paraíba - UFPB. The solids were synthesized in duplicates and at ion exchange time of 72 hours and ion exchange with the Fe^{+3} ion was performed at pH 1.0 and pH 2.2 due to the higher stability of this ion in Acid medium. Adsorption tests were performed using the remazol blue anionic dye as pollutant. The solids synthesized were characterized by XRD, infrared and UV-Vis solid state and these characterizations indicated the enrichment of the material with iron ions, as well as flame spectrophotometry, confirming the efficiency of the ion exchange process. Adsorption tests showed that bentonite when modified and enriched with iron ions presents as a good adsorbent of anionic dye, mainly enriched with Fe^{+3} ions. The isotherms showed that pH influences adsorption of remazol blue anionic dye and the best value for both solids is pH = 1.0, that is, acid medium, it is well established in the literature that pH has a significant influence on adsorption of A specific species, depending on the variation of charges between the adsorbed species and the surface of the adsorbent. The Fe^{+3} modified montmorillonite showed a light, better adsorption capacity of the remazol blue dye than that modified with Fe^{+2} . And the kinetic results were better fitted to the pseudo-second order model.

Keywords: clay minerals, dye, adsorption, isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de corantes de acordo com o grupo cromóforo	15
Figura 2 - Estrutura molecular do corante azul de remazol.....	16
Figura 3 - Estrutura tetraédrica e octaédrica dos filossilicatos	22
Figura 4 - Estrutura dos filossilicatos 1:1 (a) e 2:1 (b).....	22
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de um sólido lamelar.	24
Figura 6 - Estrutura da montmorillonita.	24
Figura 7 - Fluxograma da metodologia utilizada.....	29
Figura 8 - Adsorção no plástico.....	38
Figura 9 - Mesa Agitadora.....	34
Figura 10 - Formação de precipitado quando há aumento de pH na troca iônica do Fe^{3+}	35
Figura 11 - DRX Bentonita-Na natural e após a remoção de quartzo.	37
Figura 12 - DRX Bentonita- Fe^{3+} com quartzo em pH=2,2 e em pH=1,5	38
Figura 13 - Padrões de DRX Bentonita pura com remoção quartzo, Bentonita- Fe^{3+} e Bentonita- Fe^{2+}	39
Figura 14 - UV-VIS no estado sólido para Bentonita- Fe^{2+}	41
Figura 15 - UV-VIS no estado sólido para Bentonita- Fe^{3+}	42
Figura 16 - Espectroscopia FTIR para a Bentonita sem quartzo, Bentonita- Fe^{3+} e Bentonita- Fe^{2+}	43
Figura 17 - Isotermas de pH da bentonita após troca iônica com Fe^{2+} e Fe^{3+} durante 24 horas.	44
Figura 18 - Isotherma de tempo para a bentonita após troca iônica com Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH 1,0.....	45
Figura 19 - Isotherma de concentração para a bentonita após troca iônica com Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH 1,0 durante 3 horas.....	46
Figura 20 - Ajuste dos dados da cinética de adsorção aplicados ao modelos de pseudo-primeira ordem.	47
Figura 21 - Ajuste dos dados da cinética de adsorção aplicados ao modelos de pseudo-segunda ordem.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO ₄	21
Tabela 2 - Composição química da bentonita-Na.	35
Tabela 3 - Porcentagem de metal trocado na bentonita.....	36
Tabela 4 - Concentração de sódio após a troca iônica.	40
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	48

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo Geral	13
1.1.2 objetivos específicos	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Corantes.....	14
2.1.1 Azul de remazol.....	15
2.1.2 Impacto Ambiental.....	16
2.2 Argilas e argilominerais	18
2.2.1 Bentonitas	19
2.2.2 Estrutura dos filossilicatos	20
2.2.3 Montmorillonita	24
2.2.4 Troca iônica.....	25
2.3 Processo de Adsorção	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais.....	29
3.2 Pré-tratamento da bentonita.....	29
3.3 Preparação dos adsorventes (troca iônica).....	30
3.4 Caracterização	31
3.5 Cinética de Adsorção	31
3.5.1 Isoterma de pH.....	32
3.5.2 Isoterma de tempo	32
3.5.3 Isoterma de concentração	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Preparo das soluções de troca.....	33
4.2 Fluorescência de raios-X (FRX)	35
4.3 Difractometria de Raios X (DRX)	36
4.4 Concentração de sódio	40
4.5 UV-VIS do estado sólido	41
4.6 Espectroscopia FTIR.....	42
4.7 Testes de Adsorção com o corante azul de remazol.....	44

4.7.1 Isotherma de pH.....	44
4.7.2 Isothermas de tempo.....	45
4.7.3 Isothermas de concentração	45
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental atualmente é um problema global e não apenas de países subdesenvolvidos, devido a isso vem sendo muito discutido e tem gerado muita preocupação nos últimos anos, e em especial a contaminação dos corpos aquáticos. Esse problema se torna muito mais grave quando se leva em consideração regiões do semiárido onde a escassez de água é preocupante e os mananciais que já não são tão abundantes estão sendo cada vez mais poluídos, surgindo então a necessidade de uma maior atenção, principalmente com poluentes recalcitrantes cujos tratamentos convencionais de água não são capazes de degradar, e conseqüentemente da busca de novas e viáveis tecnologias para amenizar esse problema.

Indústrias de diversos setores geram efluentes contendo quantidades substanciais de compostos orgânicos, os quais quando lançados em corpos aquáticos sem qualquer tratamento prévio, pode causar danos ao equilíbrio ecológico do ambiente, além de que, suas moléculas também podem apresentar propriedades cancerígenas ou ações mutagênicas sobre os organismos vivos (SILVA et al., 2016). Logo, o rápido crescimento da economia global resultou em crise de água limpa e de poluição ambiental desde a revolução industrial. A literatura indica uma tendência crescente na geração de águas residuárias com características recalcitrantes (POURAN et al., 2015).

Nesse sentido o tratamento de águas residuais é um dos problemas ambientais, que dizem respeito à sociedade industrial moderna. Em particular, a disposição de efluentes coloridos produzidos por indústrias têxteis, representa um problema tecnológico que afeta vários países em todo o mundo (GUZ et al., 2014). Muitos tipos de corantes são usados a cada ano pela indústria têxtil e alguns deles possuem uma elevada resistência à biodegradação e persistem muito tempo no ambiente, entre esses tipos os azo corantes são os mais amplamente utilizados e representam 65-70% do total de corantes produzidos (GUPTA et al., 2009) e estima-se que aproximadamente 15% do corante total é perdido no processo de fabricação e aplicação dos mesmos (AHMED et al., 2016), contribuindo bastante para o aumento da poluição dos corpos aquáticos.

A contaminação de rios e lagos por estes compostos provocam, além de poluição visual devido à presença de cor, sérios danos à fauna e a flora, pois a presença de corantes têxteis em águas restringe a passagem da radiação solar (ATKINS, 1999), diminuindo a atividade fotossintética natural, com posterior redução da oxigenação da água ocasionando possíveis desequilíbrios ecológicos, além do fato de tornar a água indesejável ao consumo provocando alterações na biota aquática (GONÇALVES, 2008).

A literatura relata vários tipos de processos para remoção e/ou tratamento de corantes, entre eles pode-se citar, tecnologia de filtração, tratamento químico, fotodegradação, processos oxidativos avançados, ozonização, biodegradação, separação por membranas, métodos eletroquímicos (GUPTA et al., 2009; REHMAN et al., 2014; AHMED et al., 2016). No entanto, o processo de adsorção é o mais amplamente usado, aplicando uma grande variedade de adsorventes, os quais muitas vezes apresentam custos elevados de produção e regeneração, podendo torná-los economicamente inviável. Neste sentido, a busca por adsorventes inorgânicos com grandes áreas superficiais ou/e sítios ativos na superfície têm sido explorado e o interesse na utilização dessas matrizes inorgânicas vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas e o baixo custo.

Logo, as bentonitas, cujo argilomineral predominante é a montmorillonita, são bastante utilizadas para esse fim, uma vez que, a mesma é um dos adsorventes mais estudados e que tem propriedades de adsorver uma grande variedade de contaminantes orgânicos em solução aquosa, devido sua estrutura e propriedades, podendo ser usada em processos combinados de adsorção-degradação para tratamento de resíduos (ZHU et al., 2015). A possibilidade de modificação química das bentonitas permite a sua utilização em diversos tipos de aplicações tecnológicas (RUIZ-HITZKY et al., 2010).

Os argilominerais e, em especial a montmorillonita, têm sido considerados materiais promissores para esses tipos de aplicações, pois são quimicamente inertes, resistentes a deterioração, baratos e abundantes (HASSANE et al. 2015), dependendo para isso da realização de modificações adequadas a cada tipo de aplicação. As bentonitas, por exemplo, são utilizadas nas indústrias em mais de 40 aplicações, sendo aplicadas em adsorção de

contaminantes, cosméticos para desintoxicação, descontaminação e propriedades hidratantes (GONG et al. 2016). A literatura é rica em trabalhos que discutem modificações feitas na estrutura da montmorillonita e as consequências nas suas propriedades e aplicações.

Este trabalho teve como objetivo modificar quimicamente bentonitas através do processo de troca iônica com íons de ferro, caracterizar o material obtido e aplica-lo na adsorção do corante aniônico azul de remazol.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar através do processo de troca iônica, caracterizar e aplicar bentonitas enriquecidas com ferro na adsorção do corante aniônico azul de remazol.

1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficiência da metodologia de remoção de quartzo em montmorillonitas;
- Analisar a influência do pH da solução de troca no processo de troca iônica com íons Fe^{3+} ;
- Verificar possíveis mudanças na estrutura dos argilominerais decorrentes do processo de troca iônica;
- Aplicar montmorillonita rica em ferro na adsorção do corante azul de remazol;
- Avaliar e comparar a adsorção do corante azul de remazol por bentonita enriquecida com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ;
- Avaliar a cinética de adsorção;
- Verificar a influência do pH e da concentração do corante no processo de adsorção.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORANTES

Os corantes são caracterizados pela sua capacidade de absorver a luz visível (400 a 700 nm), e é por este motivo que apresentam cor (ZOLLINGER, 1991). Podem ser usados para dar cor a uma grande variedade de materiais tais como, tecidos, papéis, curtumes, penas, cabelos e alimentos, mantendo um grau de permanência razoável. Porém, a sua aplicação mais importante é em fibras têxteis e tecidos (GUARATINI et al., 2000).

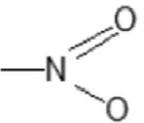
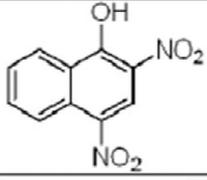
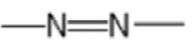
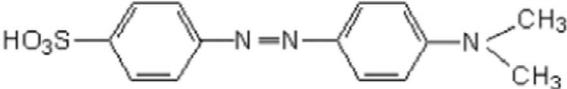
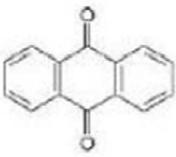
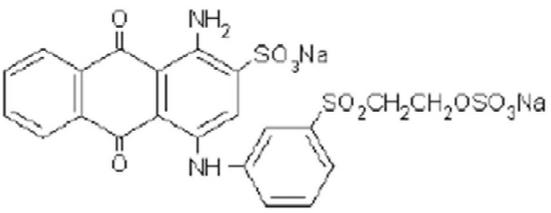
A molécula de corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (estruturas aromáticas que absorvem luz visível e que fixam os corantes dentro das fibras) (ASPLAND, 1992).

Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, sendo classificados, segundo sua fixação, como, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos. No entanto, a principal classe de corantes utilizados pela indústria química são os corantes reativos. Esses corantes também são chamados de azocorantes, devido ao fato de apresentarem, em sua estrutura, pelo menos um grupamento azo ($-N=N-$), responsável pela cor do tingimento da fibra (ASPLAND, 1992).

A classificação dos corantes em função da sua estrutura química é baseada na divisão da sua estrutura em dois grupos: cromóforo e auxocromo (ou grupo funcional). Os grupos cromóforos são responsáveis pela cor do corante que resulta da absorção de radiação visível, estes grupos são constituídos por um sistema de ligações duplas conjugadas, e, juntamente com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou aceitadores de elétrons, são responsáveis pela cor e intensidade da mesma, respectivamente. Os cromóforos mais frequentes são os grupos $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ e $-NO$. Os auxocromos mais importantes são os grupos $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ (FONSECA; AIROLD, 2003).

Na Figura 1 é apresentado a classificação dos corantes mais comuns, baseada no cromóforo presente.

Figura 1 - Classificação de corantes de acordo com o grupo cromóforo

Classe	Cromóforo	Estrutura Molecular
Nitro		
Azo		
Antraquinona		

Fonte: Guaratin; Zanoni (2000).

A ligação química entre os corantes e as fibras é o resultado de diferentes forças de atração, normalmente numa mesma combinação corante-fibra pode existir mais do que um tipo de ligação química. Geralmente o corante é fixo à fibra em solução aquosa e pode envolver vários tipos de interações: iónicas, de Van der Waals, por pontes de hidrogénio e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

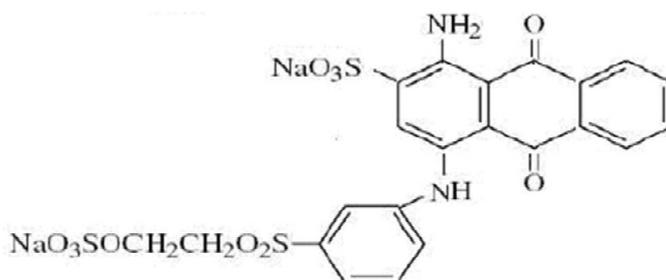
2.1.1 Azul de Remazol

Existem vários grupos de corantes (reativos, diretos, azoicos, ácidos, básicos, de enxofre, dispersos, de cuba, branqueadores, etc), entre eles, os corantes azos formam o maior grupo de todos os corantes sintéticos e desempenham um papel proeminente na maioria das aplicações (ABRAHART, 1968).

O azul de remazol é um corante cujo grupo cromóforo é a antraquinona, sendo este corante também reativo quanto ao modo de fixação (GONÇALVES,

2008). Esse corante é amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir fibras naturais, portanto, a presença dele no efluente e rejeito industrial possui considerável impacto ambiental. A estrutura química deste corante está ilustrada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular do corante azul de remazol.



Fonte: SILVA, (2010).

Os corantes Reativos são compostos que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos. Estes corantes são muito solúveis em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra confere maior estabilidade à cor (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.1.2 Impacto Ambiental

Os corantes são detectáveis a olho nu, sendo visíveis mesmo em concentrações baixas. Esta característica apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade de corante desperdiçada para o meio ambiente pode causar uma mudança de cor nas águas, mas também é facilmente detectada (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A indústria de corantes é responsável por gerar um grande volume de efluentes poluídos, descarregando-os para o meio ambiente (LOPES *et al.*, 2004).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor das águas de lavagem do processo de tingimento é um dos grandes problemas da indústria têxtil. Calcula-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja desperdiçada, durante o seu processamento ou aplicação (AHMED *et al.*, 2016), o que corresponde a uma perda de cerca de 128 toneladas por dia para o meio ambiente mundial (MAXIMOVA *et al.*, 2008). A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes (10-20%) às fibras, durante o processo de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O principal problema ambiental causado pelos corantes é a sua remoção dos efluentes, onde a concentração do corante pode ser inferior a 1 ppm, ou seja, inferior a muitos outros produtos químicos encontrados nas águas residuais, mas a cor será sempre visível, mesmo em concentrações tão baixas (ZOLLINGER, 1991).

A presença de corantes nos efluentes pode causar muitos danos aos sistemas ecológicos que recebem as águas superficiais e criar perturbações aos recursos hídricos subterrâneos. Os efluentes industriais que contêm corantes reduzem a penetração da luz, impedindo a fotossíntese da flora aquática (ARDEJANI *et al.*, 2007). A maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis são estáveis à luz, não são biologicamente degradáveis e são resistentes à digestão aeróbia, sendo assim de extrema importância tratar os efluentes que contêm corantes antes de descartar para o meio ambiente (ARDEJANI *et al.*, 2008).

Com o objetivo de minimizar os possíveis danos ao homem e ao ambiente provenientes da produção e das aplicações destes corantes, foi criada em 1974 uma Associação Internacional designada ETAD (Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de Corantes), cuja principal finalidade é identificar e avaliar os riscos causados pelos corantes e pelos seus intermediários em relação à toxicidade aguda e aos efeitos crônicos na saúde humana (ZOLLINGER, 1991).

Diante do exposto, surge a necessidade de tecnologias eficientes e baratas na remoção e/ou degradação de corantes descartados no meio ambiente, e entre os materiais de baixo custo e que apresentem boa eficiência, dentre eles estão às argilas.

2.2 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

O termo argilas foi bastante utilizado muito antes de ter uma conotação científica e são aplicadas pela humanidade desde a antiguidade, para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas. Atualmente os argilominerais despertam estudos para fins científicos e têm ampla aplicação, estando presentes desde as bancadas de laboratório até diversos tipos de processos industriais, sendo considerada uma área de pesquisa fundamental, que impactou profundamente numerosos processos tecnológicos (FERNANDES; BARADARI; SANCHEZ, 2014).

Os argilominerais apresentam diversas e diferentes aplicações, as quais são bastantes diversificadas e promissoras (HASSANE; KHSTAE; KARACA, 2015), como por exemplo, em catálise heterogênea (TAYONO *et al.*, 2016), fotocatalise (GUO *et al.*, 2016), adsorção (SOUFIANI *et al.*, 2016), nanocompósitos (MANSA *et al.*, 2016), bionanocompósitos (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2013), biomedicina (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2010), sensores químicos (ARANDA *et al.*, 2006), materiais relacionados com a óptica (MANE; PINNA, 2006), entre outros. Essas diferentes aplicações dos argilominerais se devem às características físico e químicas como porosidade, alta área superficial específica, estabilidade térmica, estabilidade mecânica, sítios ativos específicos e por apresentarem atraentes propriedades de adsorção (SAHIN; KAYA; SAKA, 2015).

As argilas são usualmente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. No geral, o termo “argila” se refere às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo argilominerais é usado para designar especificamente os filossilicatos ou silicatos lamelares hidratados, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Segundos os mesmos autores, a definição de argila se refere essencialmente às propriedades macroscópicas do material, enquanto que o

termo argilomineral infere sobre as propriedades cristalográficas cujas estruturas moleculares regulam as propriedades. De acordo com recomendações do Joint Nomenclature Committee (JNC), da Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), e da Clay Minerals Society (CMS), os argilominerais são definidos como estruturas cristalográficas específicas, enquanto que o termo “argila” é aplicado para um material natural, composto principalmente por minerais de granulação fina, geralmente com propriedades plásticas quando em presença de água e que endurece quando seco ou aquecido.

É perceptível que uma grande atenção tem sido dedicada às argilas desde os primórdios da civilização, isso devido à sua abundância na natureza e às suas potencialidades ilimitadas (CHOY *et al.*, 2007). Novos materiais baseados em argilas, tais como bentonitas, têm atraído grande atenção, e representam novos membros da família dos minerais, sendo bastante investigados nos últimos anos e considerados como “os materiais do século 21”, devido o baixo custo, bem como as já citadas abundância e propriedades, as quais os tornam promissores para o desenvolvimento de novos materiais (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2011b).

2.2.1 Bentonitas

O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez na literatura pelo geólogo Kight em 1897 a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming nos Estados Unidos (NEUMANN *et al.*, 2000). Embora, originalmente, o termo bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta, atualmente designa argila constituída, principalmente, do argilomineral montmorillonita, este argilomineral faz parte do grupo das esmectitas, uma família de argilominerais com propriedades semelhantes. Logo, o termo bentonita é usado para designar um produto com alto teor de esmectita (CHRISTIDIS; HUFF, 2009).

Toda argila bruta que contém pelo menos 50% de esmectita, especialmente a montmorillonita (BERGAYA *et al.*, 2011a), que é um filossilicato de fórmula $(M^+_y \cdot nH_2O) (Al^{3+}_{2-1}Mg^{2+}_y) Si^{4+}_4 O_{10}(OH)_2$, cujo íon M^{n+} pode ser cálcio ou sódio. A bentonita possui como característica física muito

particular expandir várias vezes o seu volume quando em contato com a água, principalmente as bentonitas sódicas (BRIGATTI; LAGALY, 2013). As bentonitas também podem ser constituídas de outros argilominerais como saponita, beidellita, nontronita, hectorita, volkonskoita, sauconita e ainda quartzo, calcita, feldspato, mica e ilita (SHAMSUDDIN et al., 2014; GONG, et al., 2016).

A literatura é rica em estudos sobre as bentonitas, sua modificação e aplicações tecnológicas, como exemplo, pode-se citar um número especial do periódico “*Elements*”¹, que foi dedicado às bentonitas, onde foram publicados trabalhos que discutiram o impacto das bentonitas na vida moderna (EISENHOU; BROWN, 2009), bentonitas para engenharia molecular (GUVEM, 2009), os aspectos geológicos das bentonitas (CHRISTIDIS; HUFF, 2009), ativação ácida de bentonitas e nanocompósitos polímero-argila (CARRADO; KOMADEL, 2009).

As bentonitas brasileiras são predominantemente cálcicas e geralmente as bentonitas sódicas são mais atrativas e reportadas na literatura. Porém, as formas cálcicas podem ser convertidas em sódicas por métodos simples e essas possíveis modificações são devido à estrutura das mesmas, as quais serão apresentadas e discutidas ao longo desse trabalho.

2.2.2 Estrutura dos filossilicatos

As argilas pertencem a classe mineral dos silicatos que é a mais importante, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

Segundos os mesmos autores, os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos. Dependendo desta propriedade

¹ vol. 5, n. 2 de abril de 2009, tendo como título “*Bentonites-Versatile Clays*”

de polimerização e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais sendo assim agrupados em classes como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 .

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclosilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filosilicatos	Folhas
Tectosilicatos	Estruturas tridimensionais

Fonte: Própria (2017)

Dentre os vários grupos, a classe dos filosilicatos, é a que possui uma maior participação dentro da química de materiais. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos como Fe, Ca, Na, K e outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

Compõe essa estrutura grupos de composição TO_4 , sendo que T representa um cátion em coordenação tetraédrica normalmente Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} , que estão unidos entre si formando uma camada tetraédrica (Figura 3a e 3b). A camada tetraédrica está constituída por hexágonos formados de 6 tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres, apontando no mesmo sentido (Figura 3c e 3d).

Segundo os mesmos autores, a ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos (íons de compensação) e esses é que podem ser trocados por íons Fe^{3+} nas sínteses dos novos materiais, analisando-se o melhor tempo de troca e as melhores concentrações iniciais da solução de ferro. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo Van der Waals.

Cerca de 80% dos cátions trocáveis nos argilominerais estão presentes nos espaços interlamelares e 20% encontram-se nas superfícies laterais (SILVA; FERREIRA, 2008). Os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar conferem aos argilominerais propriedades de troca catiônica. Estes cátions podem ser trocados por outros presentes em solução aquosa, sem que a estrutura cristalina se modifique, conferindo-lhes assim propriedades adsorptivas (LOPES *et al.*, 2004).

A quantidade de cátions trocáveis por unidade de massa da argila é denominada Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Em geral a CTC é medida em miliequivalentes por 100g de argila seca (meq/100g) e varia com o tipo de argilomineral, podendo ser definida como a quantidade de cátions que um mineral argiloso ou argila pode adsorver ou trocar. As argilas têm a maior concentração de cátions entre camadas e têm a maior capacidade de cátions trocáveis: cerca de 70 a 120 meq/100g. No caso da montmorillonita proveniente da Bahia e da Paraíba foram encontrados os valores de 59 ± 2 meq/100 g e de 187 ± 5 meq/100 g, respectivamente (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

O espaçamento entre as lamelas, denominado espaço interlamelar varia de acordo com a natureza do cátion de compensação, com a quantidade de água disponível e com a presença de outras moléculas polares. Devido à solvatação desses cátions sua distância interlamelar pode aumentar (SCHOONHEYDT *et al.*, 2014).

A soma da espessura de uma única camada (espessura interlamelar) e do espaço interlamelar representa a unidade repetitiva na multicamada, chamado espaçamento basal ou distância interlamelar (Figura 5).

Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de um sólido lamelar.



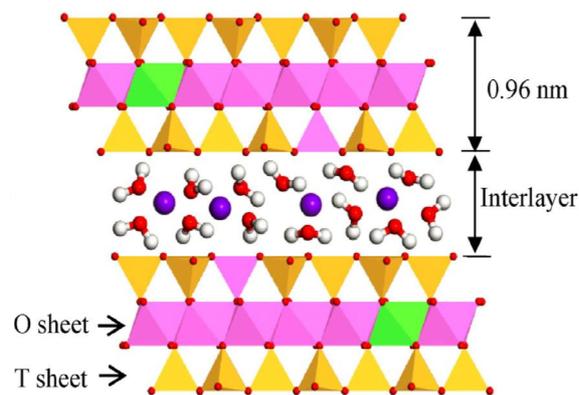
Fonte: Adaptado de Pereira (2014).

Visto a vasta aplicação e a eficiência das argilas na adsorção e degradação de contaminantes orgânicas e também a ampla possibilidade de se preparar diferentes materiais argilosos, percebe-se a importância de se desenvolver pesquisas com esse material na Universidade Estadual da Paraíba, uma vez que, é um material abundante neste estado.

2.2.3 Montmorillonita

A estrutura da montmorillonita é apresentada na Figura 5, onde pode ser observada a camada tetraédrica (T) e a octaédrica (O), bem como a representação das moléculas de água de hidratação e dos cátions interlamelares (esferas azuis) presentes no espaço interlamelar.

Figura 6 - Estrutura da montmorillonita.



Fonte: Zhu *et al.*, (2015)

Na montmorillonita sódica a espessura da camada hidratada é cerca de 0,25 nm, mas quando o cátion trocável for o cálcio ou magnésio a espessura da camada hidratada é cerca de 0,42nm a 0,45nm. Desta forma, o espaçamento basal da montmorillonita sódica é cerca de 1,25 nm e da montmorillonita cálcica é 1,42nm a 1,45nm (SHAMSUDDIN, 2014). Portanto, o tipo de cátion interlamelar é um fator muito importante que afeta a natureza e o comportamento da montmorillonita (LI; JIANG; HONG, 2008).

O teor do cátion trocável ou Capacidade de Troca Catiônica (CTC) varia na faixa de 80 a 130 meq/100g na montmorillonita sódica e na faixa de 40 a 70 meq/100g para montmorillonita cálcica (BERGAYA; LAGALY, 2013). A CTC permite que seja realizada várias modificações químicas nas bentonitas, alterando suas propriedades e consequentemente suas aplicações.

A montmorillonita é um dos adsorventes mais estudados e que tem propriedades de adsorver uma grande variedade de contaminantes orgânicos em solução aquosa, devido sua estrutura e propriedades, podendo ser usada em processos combinados de adsorção-degradação para tratamento de resíduos (ZHU *et al.*, 2015).

2.2.4 Troca Iônica

Os cátions presentes no espaço interlamelar dos argilominerais podem ser trocados por vários tipos de cátions inorgânicos ou orgânicos através de reações de troca iônica, tal princípio proporciona um método fácil para a preparação de catalisadores derivados de argilominerais (ZHOU, 2011). Vale

salientar que dependendo do tipo de cátion interlamelar algumas propriedades da bentonita podem mudar, como por exemplo, a capacidade de inchamento (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

A reação de troca iônica envolve um processo reversível, na qual um íon (cátion ou ânion) presente em uma solução pode ser trocado por outro íon do sólido (BERGAYA; LAGALY, 2013). A troca entre cátions mostra as seguintes características gerais: é reversível, controlado por difusão, é estequiométrica, e na maior parte dos casos não há seletividade de um cátion em detrimento de outro (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

Devido às substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas, os argilominerais naturais podem trocar cátions da região interlamelar com outros cátions presentes em uma solução, portanto sendo bons trocadores catiônicos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). O método de troca iônica tem sido muito utilizado para modificar bentonitas e aplicá-las em diferentes tipos de processos.

Janiková *et al.*, (2011) prepararam materiais baseados em montmorillonitas enriquecidas através de processo de troca iônica com Cu^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} , cujo processo originou novos adsorventes para o 3-amino-fenol.

Ait-Akbour *et al.*, (2015) estudaram a adsorção do etilenoglicol por montmorillonitas saturadas com Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , preparadas por troca iônica a partir de soluções em concentrações 10 vezes da CTC da montmorillonita.

Al-Jlil *et al.* (2009) utilizaram três tipos de argilas para a remoção de chumbo de águas residuárias, levando em consideração a troca iônica e a adsorção, verificando que a argila que apresentou o melhor resultado mostrou capacidade de remover 30mg de chumbo por grama de argila. A ativação das argilas naturais com ácido clorídrico não melhorou o desempenho dos sólidos como adsorventes para chumbo.

2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo que tem sido amplamente utilizado para a remoção de cor em ambientes aquáticos e é um dos processos que além de

ser amplamente utilizado para remoção de corantes, também tem ampla aplicabilidade no tratamento de águas residuais (GUPTA; SUHAS, 2009).

A adsorção consiste em um processo bastante viável na remoção de efluentes industriais. Esta técnica possui algumas vantagens em relação às demais técnicas de remoção (HADJLTAIEF *et al.*, 2015). As principais vantagens consistem, geralmente, no baixo custo dos adsorventes, elevada taxa de remoção e, em alguns casos, trata-se de um processo reversível, o que implica na posterior possibilidade de recuperação do corante e do adsorvente.

No processo de adsorção ocorre a concentração de uma espécie química entre duas fases em função de cargas não compensadas, diminuindo, portanto a energia livre superficial em um determinado material (ATKINS, 2004). Este processo pode liberar ou absorver uma quantidade definida de calor (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2010). Assim sendo, a adsorção é definida como um processo físico-químico onde ocorre uma transferência de uma quantidade de massa de um meio, geralmente, líquido ou gasoso, para uma determinada superfície, geralmente sólida. Denomina-se adsorvato, a espécie que está sendo transferida a superfície e adsorvente, a superfície que adsorve o adsorvato (CAVALCANTI *et al.*, 2009).

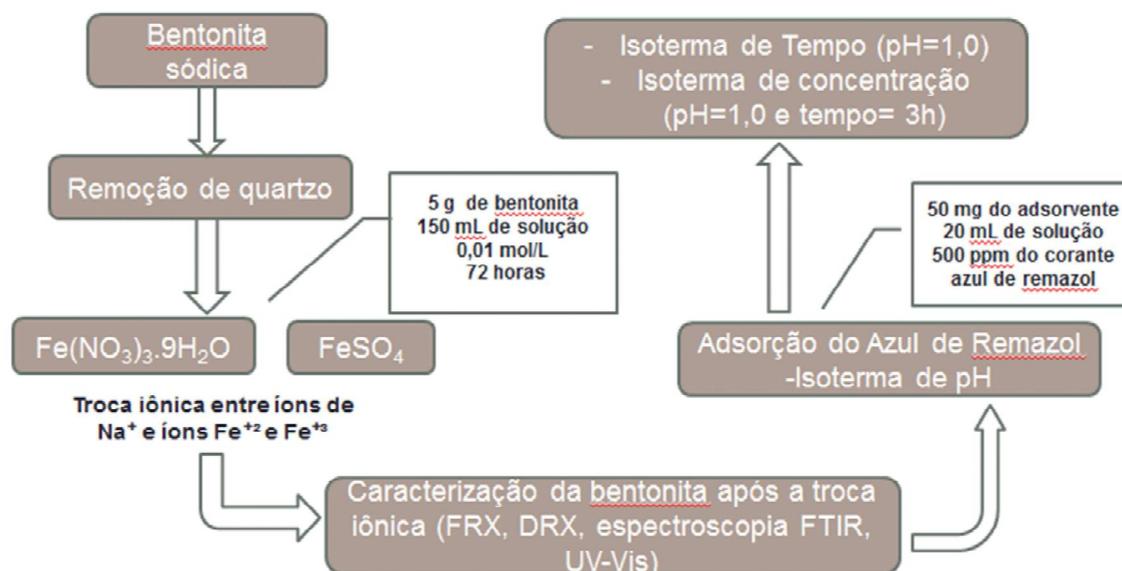
O processo é amplamente influenciado pelo grande número de interações que ocorre na região interfacial envolvendo muitas variáveis, tais como: a solubilidade da espécie no meio, as cargas superficiais existentes no sólido em função do pH, a temperatura do sistema, a própria estrutura química do adsorvente e do adsorvato (PENHA; SPIER; DEBACHER, 2001). Dependendo do grau de interação entre os grupos funcionais do adsorvente responsável pelo processo de remoção de adsorvato, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fississorção) e adsorção química (quimissorção) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Os processos de adsorção que decorre com baixas entalpias são essencialmente reversíveis e geralmente formam múltiplas camadas. Quando a entalpia envolvida na interação entre adsorvente e adsorvato for superior a 80 kJmol^{-1} , o processo de interação caracteriza-se por uma adsorção de natureza química (quimissorção) e conseqüentemente o processo é relativamente irreversível. Isto na verdade dependerá da força de ligação associada ao processo (NETO; NETO, 2009).

Para a obtenção de uma grande eficiência em um determinado processo de adsorção, os adsorventes, sejam eles de origem natural ou sintética, devem apresentar algumas propriedades básicas, tais como, elevada área superficial, baixo poder de aglomeração no meio (o que implica em uma maior quantidade de sítios ativos livres), estabilidade química no sentido de não ocorrer degradação do adsorvente em função, por exemplo, do pH do meio e da temperatura do sistema, boa resistência mecânica, assim como porosidade e seletividade de espécies reativas no meio (ARDEJANI *et al.*, 2007). Muitas dessas propriedades são apresentadas nas bentonitas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 7 - Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Própria (2017).

3.1 MATERIAIS

Foi utilizado uma bentonita sódica (Na-MMT) com CTC de 0,88 mol(+)/100g foi adquirida de doação de estudantes da Argentina, e o valor da CTC foi medida na USP. O valor que condiz com a faixa de CTC observada em montmorillonitas, cujos valores estão entre 0,80 a 1,20 mol(+)/100g segundo Bergaya, Jaber & Lambert, 2011a. As soluções utilizadas nas trocas iônicas foram preparadas utilizando-se os seguintes sais precusores dos cátions trocáveis, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), diluídos em água destilada e com concentração levando-se em consideração 100% da CTC da bentonita.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA BENTONITA

A bentonita passou pelo processo de remoção do quartzo pelo método de sifonamento. Uma porção da bentonita foi dispersa em água destilada e a suspensão permaneceu em agitação por um tempo de 60min, em seguida foi centrifugada por aproximadamente 30 minutos, a 5000rpm, a temperatura ambiente para melhor sedimentação do quartzo. A parte superior, contendo a bentonita, foi removida manualmente e a inferior rica em quartzo sólido foi descartada. A parte rica em bentonita foi novamente lavada e agitada manualmente com água destilada e repetida a centrifugação, garantindo a remoção de uma maior quantidade de quartzo. Por fim, as amostras foram secas em estufa à 65°C por 24hrs, maceradas, peneiradas em peneira 200 mesh e caracterizadas.

3.3 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES (TROCA IÔNICA)

No processo de troca iônica, os íons dos metais Fe^{2+} e Fe^{3+} foram colocados em contato com a bentonita através das soluções de seus respectivos sais pelo método de batelada. As soluções dos sais foram preparadas considerando-se 100% da CTC da bentonita e foi utilizado 5g de bentonita dispersa em 150mL da solução do respectivo sal. A mistura foi mantida sob agitação constante de aproximadamente 200rpm durante 72h em temperatura ambiente.

O pH da solução contendo o íon Fe^{3+} foi regulado para o valor de 1,5 utilizando HCl concentrado com o objetivo de manter a presença desse íon, uma vez que, em pH superior a 2,0 o mesmo se apresenta em sua maioria na forma de íons complexos, as demais soluções foram utilizadas com o próprio valor de pH. Todas as trocas foram realizadas em duplicatas e o pH da mistura foi monitorado antes e depois do processo, não apresentando variação significativa.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações das bentonita pura e as modificadas foram feitas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Onde utilizou-se o difratômetro de raios X e 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.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV), onde os espectros de absorção na região do infravermelho médio 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. Fluorescência de raio X (FRX), foi realizada em um aparelho da marca Shimadzu, modelo EDX-7000, sob vácuo, colimador de 10 mm fazendo uma varredura do sódio ao urânio. Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis do estado sólido, utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo TCC-240.

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A adsorção em meio aquoso aconteceu pelo método de batelada, em que a bentonita modificada com os metais de transição foi colocado em contato com a solução do corante aniônico azul de remazol e mantido a mistura sob agitação constante em uma mesa agitadora com rotação de 200 rpm numa temperatura de 298 K (± 5). Foram realizados ensaios de adsorção para a construção das isotermas de pH, tempo e concentração e verificado a influência de cada uma dessas variáveis no processo. No final de cada período de adsorção as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e em 298 K e alíquotas foram coletadas, sendo as concentrações residuais dos corantes (C_s) determinadas a partir da análise do sobrenadante, por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, utilizando um espectrômetro

SHIMADZU, modelo TCC-240, nas faixa de 1 – 30 ppm, com comprimento de onda de 592 nm (azul de remazol). As quantidades dos corantes adsorvidas foram calculadas a partir das concentrações das soluções antes e após o processo de adsorção.

Para fins de quantificação dos corantes adsorvidos nos sólidos estudados foi construída a curva de calibração em água destilada e pelos perfis observados, percebeu-se que houve um bom ajuste linear dos dados, com valores de R^2 próximos da unidade.

3.5.1 ISOTERMA DE PH

Inicialmente, verificou-se a influência do pH do meio na adsorção do corante, variando a faixa de pH entre 1 a 8, onde 50mg da bentonita modificada foi colocada em contato com 20mL de solução de azul de remazol 500ppm, durante 24 horas e sob agitação magnética a 298 K. Utilizou-se ácido clorídrico 0,01 mol/L para acidificar o meio.

3.5.2 Isoterma de Tempo

Após definido o pH de maior adsorção do corante, verificou-se a influência do tempo no processo fixando o pH, onde amostras contendo 50mg da bentonita modificada foram colocadas em contato com 20mL de solução de azul de remazol 500 ppm e mantidas sob agitação. Foram retiradas amostras nos tempos de 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 90 min, 120 min e 180 min.

3.5.3 Isoterma de Concentração

Após definidos o pH de maior adsorção e o tempo de saturação fixou-se os mesmos e verificou-se a influência da concentração inicial do corante, onde amostras contendo 50mg da bentonita modificada foram colocadas em contato com 20mL de solução de azul de remazol em variadas concentrações, 50ppm,

100ppm, 150ppm, 200ppm, 250ppm, 300ppm, 350ppm, 400ppm, 450ppm e 500ppm e mantidas sob agitação por 180min.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

A partir das isotermas experimentais, a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q_e) em mg de adsorbato por grama de adsorvente foi calculada utilizando a Equação 1, onde C_i é a concentração inicial do adsorbato (mg), C_f a concentração final do adsorbato (mg), m a massa do adsorvente(mg) e V o volume do adsorbato(mL).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE TROCA

De início foi observado que o armazenamento da solução de Nitrato de Ferro III preparada e o processo de troca iônica não podem ser realizados em recipiente de plástico, pois haverá a adsorção do ferro no plástico e como consequência modificará a concentração da solução. Logo, passou-se a se preparar a solução de ferro no momento do uso e o processo de troca iônica foi realizada em recipiente de vidro. Na Figura 8 apresenta a adsorção no plástico e a Figura 9 a mesa agitadora utilizada na troca iônica e nos testes de adsorção.

Figura 8 - Adsorção no plástico.



Fonte: Própria (2016).

Figura 9 - Mesa Agitadora



Fonte: Própria (2016).

Foi observado a impossibilidade de realizar a troca iônica do Fe^{3+} em pH superior a 3,0, pois durante a adição do hidróxido para aumentar o pH e possibilitar o estudo da influência de outras espécies de ferro no processo de troca iônica houve formação de precipitado, provavelmente pela formação de hidróxido e complexos de ferro (uma vez que em solução o Fe^{3+} só apresenta boa estabilidade em pH até 2,0, acima desse valor apresentará outras espécies de ferro predominando). Na Figura 10 pode ser observada a formação desses precipitados.

Figura 10 - Formação de precipitado quando há aumento de pH na troca iônica do Fe^{3+} .



Fonte: Própria (2016).

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A composição química da bentonita pura está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da bentonita-Na.

Constituinte	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	MgO
(%)	65,4	20,1	6,1	2,7	1,5	2,9
Constituinte	K_2O	CuO	MnO	TiO_2	SrO	P_2O_5
(%)	0,4	0,01	0,06	0,4	0,03	0,02

Os resultados foram obtidos por fluorescência de raios-X, apresentando alto teor de ferro (6,1%) e alumínio (20,1%) na amostra quando comparado com os demais metais, sugerindo a presença de filossilicatos como montmorillonita e fases que contem sódio e cálcio como íon interlamelar.

Após o processo de troca iônica foi realizada nova análise para se verificar a porcentagem de ferro nas amostras de bentonitas trocadas, podendo assim ser comparada com a bentonita pura. As porcentagens de cada metal nas amostras específicas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Porcentagem de metal trocado na bentonita.

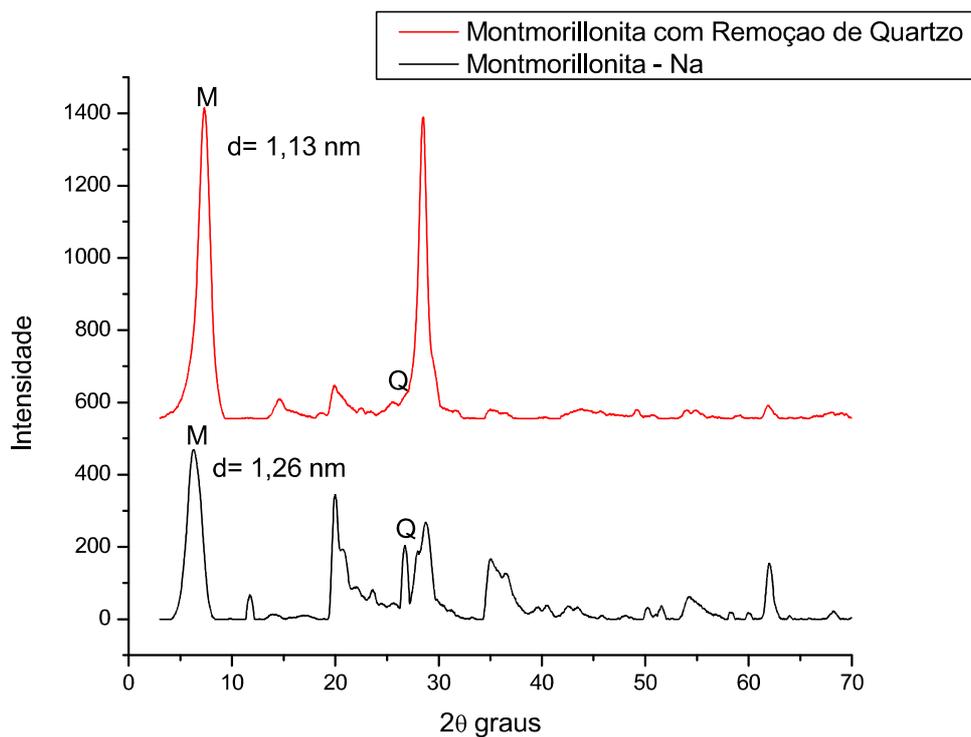
Amostra	BentFe ³⁺	BentFe ²⁺
Constituinte	Fe₂O₃	Fe₂O₃
(%)	29,9	32,7

Observa-se na que as porcentagens de ferro nos sólidos trocados aumentaram após o processo de troca iônica, tanto para a amostra trocada com Fe³⁺ de 6,1% para 29,9%, como para a amostra trocada com Fe²⁺ de 6,1% para 32,7, indicando assim um processo de troca iônica bem sucedido.

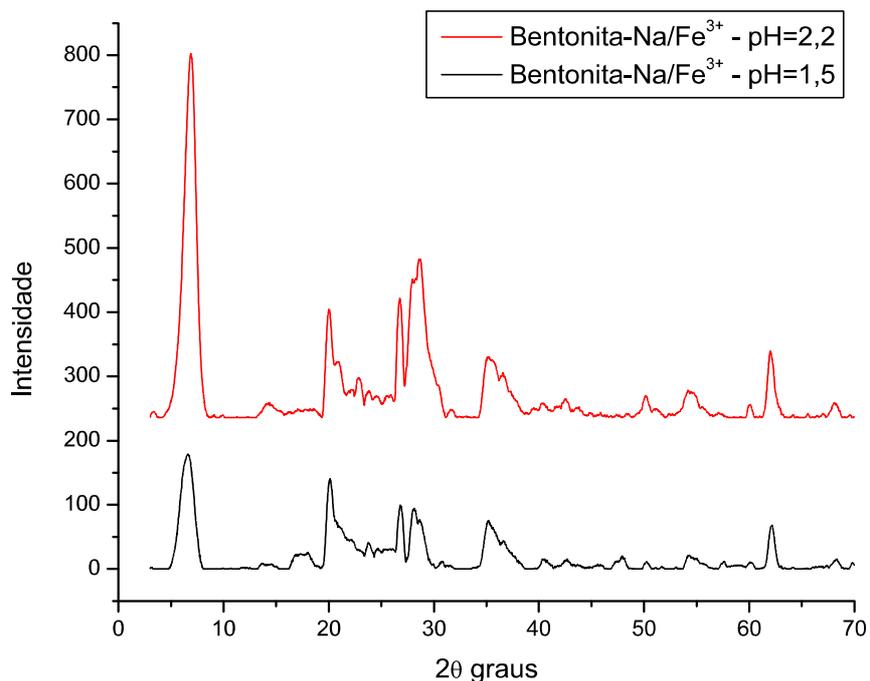
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A bentonita pura, sem quartzo e as obtidas após o processo de troca iônica foram caracterizadas por DRX e os padrões dos mesmos são apresentados nas Figuras 11 (bentonita pura e bentonita sem quartzo), 10 (bentonita trocada com íon Fe³⁺ em pH 2,2 e em pH 1,5) e 11 (bentonita pura e trocada com íon Fe³⁺ Fe²⁺).

Figura 11 - DRX Bentonita-Na natural e após a remoção de quartzo.

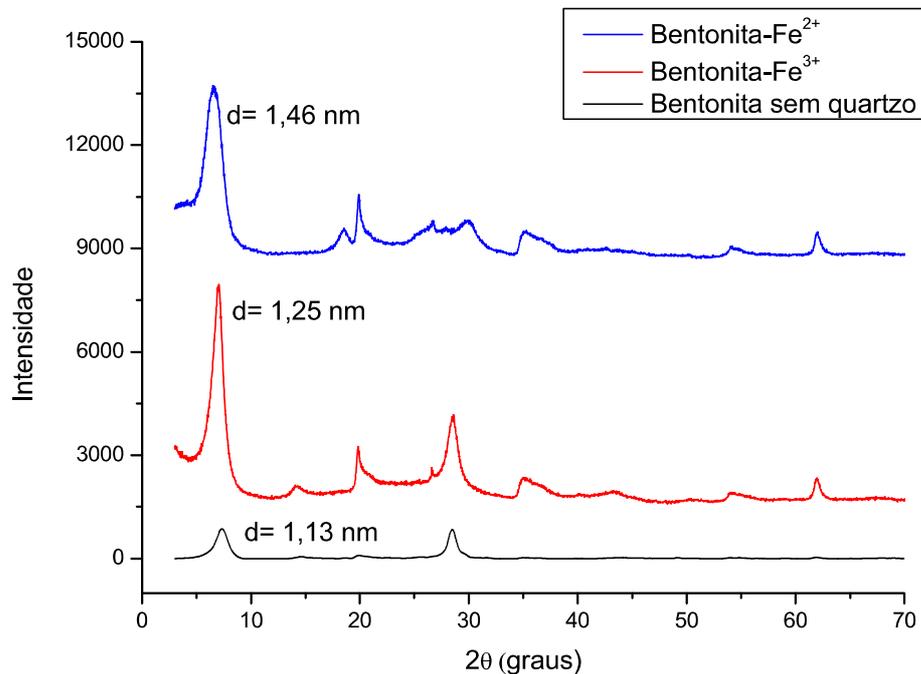


Na Figura 11 percebe-se um pico intenso no valor de 2θ entre 6,0 e 6,5, pico característico da montmorillonita (M) e correspondente ao plano (001) confirmando a fase da mesma no material. O pico característico do quartzo é entre 26 e 26,5 mostrando que o material também apresenta a fase do quartzo. O quartzo é uma fase inerte que se removida pode levar a uma bentonita mais pura e podendo assim, modificar a eficiência de troca iônica. Percebe-se claramente no gráfico referente a bentonita sem quartzo, que o pico característico da montmorillonita permanece presente e mais intenso (cristalinidade melhorada), no entanto o pico característico do quartzo foi praticamente removido, demonstrando que a metodologia de remoção do quartzo foi eficiente e que a cristalinidade do material aumentou. Verifica-se que a remoção do quartzo ocasionou uma diminuição no espaço interlamelar da bentonita de 1,26nm para 1,13nm.

Figura 12 - DRX Bentonita- Fe^{3+} com quartzo em pH=2,2 e em pH=1,5

A figura 12 apresenta a bentonita após a troca iônica com íons Fe^{3+} em pH 1,5 (acidificado com ácido nítrico) e apresenta a bentonita trocada em pH 2,2 (pH da própria mistura de bentonita com a solução de ferro, não sendo necessário regular pH). Observa-se que do ponto de vista estrutural os materiais em pH diferentes não sofreram alterações significativas, apenas uma diminuição nos picos do material preparado em pH 1,5, a qual pode ser indicação de uma distorção nos íons que constituem as lamelas da montmorillonita devido à acidificação com ácido nítrico. Para as amostras de bentonitas nas quais o quartzo foi removido, o comportamento observado foi o mesmo.

Figura 13 - Padrões de DRX Bentonita pura com remoção quartzo, Bentonita-Fe³⁺ e Bentonita-Fe²⁺.



A Figura 13 apresenta os DRX da bentonita sem quartzo e da mesma trocada com os íons Fe³⁺ e Fe²⁺ em 72h, tendo indexado o valor 2θ do plano (001) da montmorillonita e a distancia interlamelar (calculada pela Lei de Bragg). Vale salientar que todas as trocas foram realizadas em duplicatas e que os DRX das duplicatas apresentaram o mesmo comportamento.

Observa-se que as bentonitas trocadas com íons de Fe³⁺ e Fe²⁺ apresentaram um aumento da distancia interlamelar quando comparado com a bentonita antes do processo de troca iônica, passando de 1,13nm para 1,25nm na troca com íons de Fe³⁺ e de 1,13nm para 1,46nm na troca com íons de Fe²⁺, esse aumento pode significar a entrada de ferro na região interlamelar, ou seja, que a troca iônica ocorreu e assim corroborando com os resultados de FRX, uma vez que, tanto o Fe³⁺ como o Fe²⁺ são íons menores que o sódio e assim mais hidratados em solução (raio do íon hidratado bem maior: Na= 109 cm³/mol; Fe²⁺=174 cm³/mol; Fe³⁺= 215 cm³/mol) o que é esperado o aumento observado quando ocorre a troca iônica. Porém, percebe-se que o Fe²⁺ atacou de alguma maneira a estrutura da montmorillonita, pois o pico referente ao

plano (030), valor 2θ aproximadamente 29, se dissocia depois da troca iônica com íons de Fe^{2+} .

4.4 CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO

Para observar a eficiência de troca iônica, as amostras trocadas foram centrifugadas e o líquido remanescente foi analisado no fotômetro de chama para se verificar a presença e a concentração de sódio no mesmo, uma vez que a solução inicial de troca foi preparada apenas com nitrato férrico e água destilada. A presença de íons de sódio na solução centrifugada após a troca significa que houve troca de íons de Na^+ por Fe^{3+} ou Fe^{2+} , ou seja, houve a saída de sódio da região interlamelar da montmorillonita. A Tabela 4 apresenta os valores para concentração de sódio após a troca com Fe^{3+} utilizando a montmorillonita com e sem quartzo e nos dois valores de pH do processo de troca.

Tabela 4 - Concentração de sódio após a troca iônica.

Amostra	pH	ppm de Na^+
Bentonita trocada	1,5	33
Bentonita trocada	2,2	33
Bentonita sem quartzo trocada	1,5	46
Bentonita sem quartzo trocada	2,2	47

Observa-se que em todas as amostras houve saída de sódio, indicando a presença de troca iônica, porém nas amostras preparadas com remoção de quartzo a eficiência de troca foi maior, indicando que a presença de quartzo pode influenciar de maneira negativa o processo de troca iônica. O pH não teve nenhuma influência na troca, uma vez que, utilizado o mesmo material sólido com pH diferentes a concentração de sódio foi praticamente a mesma. Na literatura trabalhos que há necessidade de se acidificar o meio para realizar a troca iônica com ferro, porém nesse trabalho se percebe-se desnecessário, uma

vez que a troca realizada com o pH natural teve a mesma eficiência de quando acidificada a pH 1,0 e assim evita-se um custo adicional ao processo.

4.5 UV-VIS DO ESTADO SÓLIDO

Para verificar o aumento da quantidade de ferro na montmorillonita após o processo de troca iônica foi realizado UV-VIS do estado sólido das amostras de bentonita pura e trocada com as espécies de ferro. As Figura 14 e 15 apresentam os gráficos de UV-VIS do estado sólido.

Figura 14 - UV-VIS no estado sólido para Bentonita-Fe²⁺.

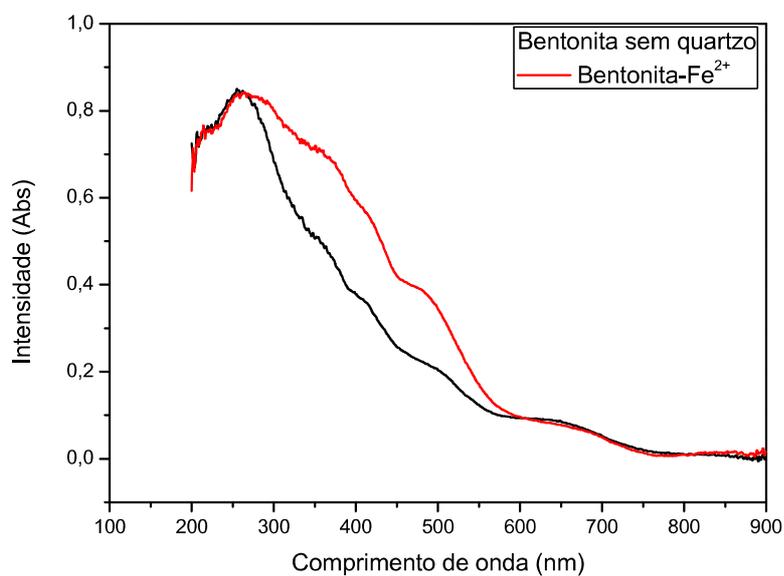
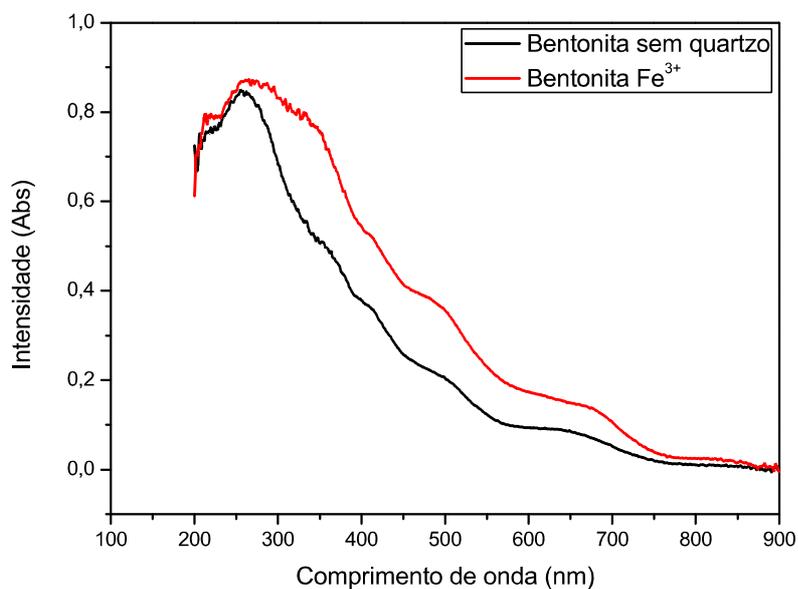


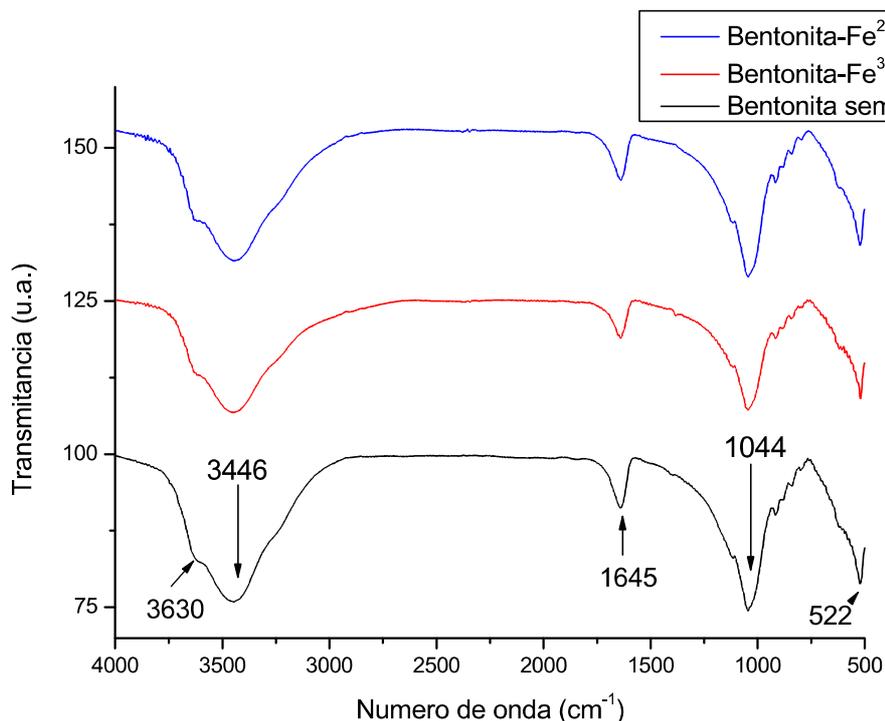
Figura 15 - UV-VIS no estado sólido para Bentonita-Fe³⁺.

Observa-se nas duas Figuras um visível aumento na intensidade de absorção na região de absorção do ferro em ambos os casos, mostrando o aumento da quantidade de ferro no sólido após o processo de troca iônica, reafirmando o sucesso do processo e corroborando com os resultados mostrados pelo FRX e DRX.

4.6 ESPECTROSCOPIA FTIR

A Figura 16 apresenta os resultados de infravermelho para a Bentonita sem quartzo e para as trocadas com íons de Fe³⁺ e Fe²⁺.

Figura 16 - Espectroscopia FTIR para a Bentonita sem quartzo, Bentonita-Fe³⁺ e Bentonita-Fe²⁺.



Foi possível observar no espectro da figura 14, como já era esperado, o mesmo comportamento tanto para a bentonita sem quartzo como para as trocadas com Fe³⁺ e Fe²⁺ e determinado uma banda em aproximadamente 3630 cm⁻¹ atribuída ao estiramento das unidades de OH estruturais, e uma banda em 3446 cm⁻¹ relacionada às vibrações de OH devido à presença de água (GÜNISTER *et al.*, 2007).

A deformação angular da ligação-OH pode ser percebida em 1645 cm⁻¹ (JOSHI *et al.*, 2009). As bandas correspondentes à estrutura do filossilicato aparecem entre 470 e 1120 cm⁻¹ estando associadas ao estiramento e deformação angular das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente (LEAL, 2003). A banda de estiramento característica da ligação Si-O aparece entre 1040 e 1100 cm⁻¹ (ZHANG, 2003), e a deformação angular de Si-O em 525 cm⁻¹. As bandas entre 916 (Al₂OH) e 840 cm⁻¹ (AlMgOH) correspondem à camada octaédrica do argilomineral e refletem o fato da substituição parcial de Al octaédrico por Mg (MADEJAVA *et al.*, 1998). A banda 631 cm⁻¹ está

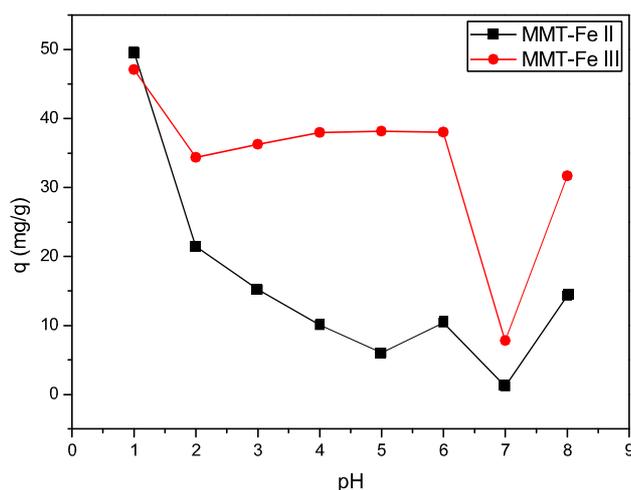
relacionada vibração dos cátions octaédricos perpendiculares (M-O-Si; M=Al,Mg).

4.7 TESTES DE ADSORÇÃO COM O CORANTE AZUL DE REMAZOL

4.7.1 Isotherma de pH

A Figura 17 apresenta as isotermas de pH, mostrando que o mesmo influencia diretamente no processo de adsorção.

Figura 17 - Isotermas de pH da bentonita após troca iônica com Fe^{2+} e Fe^{3+} durante 24 horas.

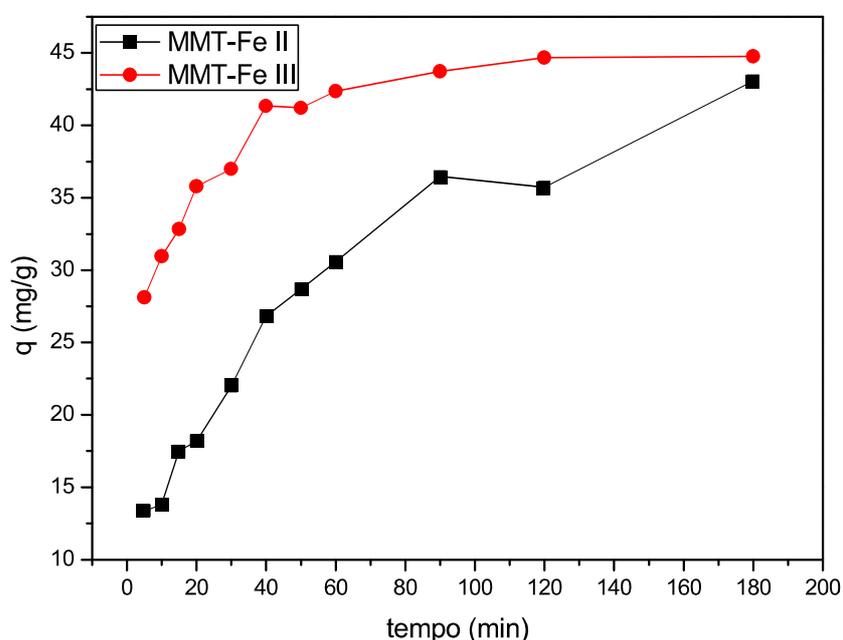


Percebe-se que o pH influencia na adsorção do corante aniônico azul de remazol e o melhor valor para ambos os sólidos é $\text{pH} = 1,0$, ou seja, meio ácido, essas condições podem ser justificadas devido os sólidos alcançarem uma carga superficial positiva máxima, o que os habilitam à interação com o corante estudado (aniônico). Observa-se que o pH tem influência significativa na adsorção de uma determinada espécie, em função da variação de cargas entre a espécie adsorvida e a superfície do adsorvente.

Uma vez determinado a faixa de pH ideal para o processo, foi estudado o efeito do tempo na adsorção, fixando o pH em 1,0. A Figura 18 apresenta as isotermas de tempo para ambos os sólidos estudados.

4.7.2 Isotermas de Tempo

Figura 18 - Isoterma de tempo para a bentonita após troca iônica com Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH 1,0.

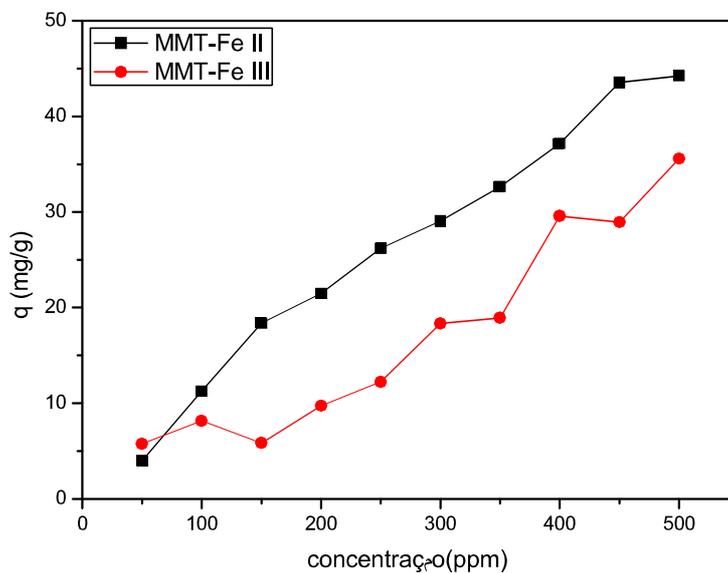


Percebe-se n que a montmorillonita modificada com íons Fe^{3+} apresentou uma melhor capacidade de adsorção do corante azul de remazol (44,76mg/g) do que a modificada com íons Fe^{2+} (43,07mg/g). Ambas apresentaram resultados satisfatórios mostrando que os íons de ferro podem aumentar a capacidade de a montmorillonita adsorver corantes aniônicos, mesmo partindo de simples reações de troca iônica.

4.7.3 Isotermas de Concentração

A Figura 19 apresenta as isotermas de concentração.

Figura 19 - Isoterma de concentração para a bentonita após troca iônica com Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH 1,0 durante 3 horas.



Observando-se na mesma que a adsorção é maior quando se utiliza maior concentração da solução inicial do corante azul de remazol.

Os dados experimentais obtidos da adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados dos dados experimentais aplicados aos modelos propostos são apresentados nas Figuras 20 e 21 e na Tabela 6.

Figura 20 - Ajuste dos dados da cinética de adsorção aplicados ao modelos de pseudo-primeira ordem.

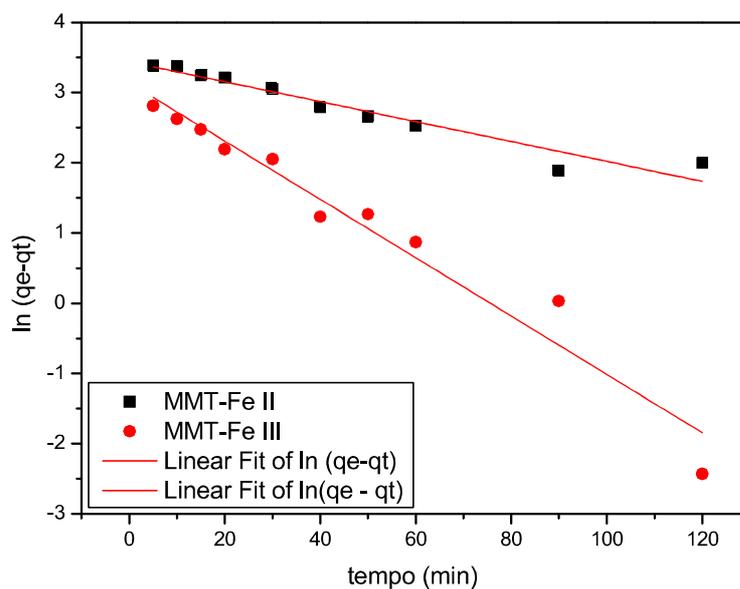


Figura 21 - Ajuste dos dados da cinética de adsorção aplicados ao modelos de pseudo-segunda ordem.

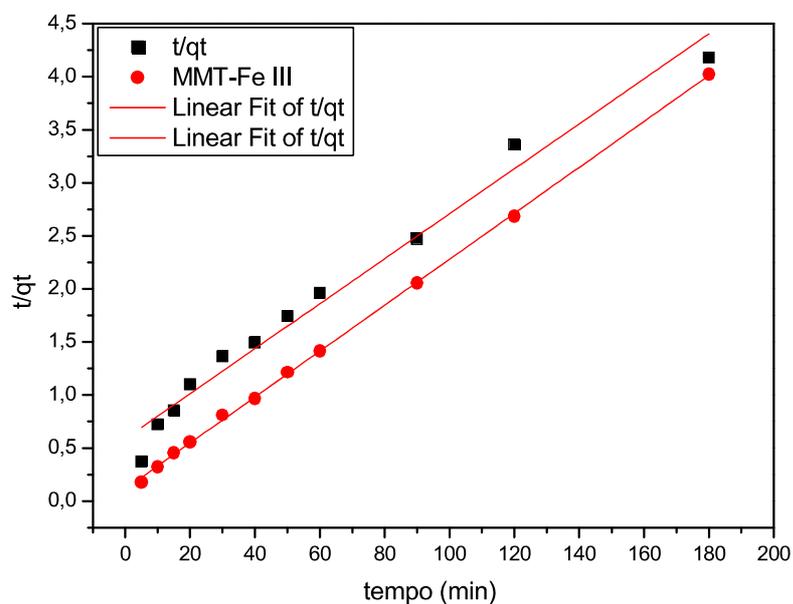


Tabela 5 - Parâmetros cinéticos ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	Fe II	Fe III		Fe II	Fe III
q_{exp}	43,0720	44,7600	q _{exp}	43,0720	44,7600
q_{teo}	31,10411	23,12097	q _{teo}	47,19207	46,21072
R²	0,92884	0,9523	R ²	0,97813	0,99952
K	0,01418	0,04154	K	0,000762	0,004051

Percebe-se que os dados experimentais foram melhores ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, conforme os valores encontrados para o R² e os valores de q, onde os q_{exp} se mostraram mais próximos dos q_{teo} para esse ajuste e em ambas as espécies de ferro, podendo ser conferido na Tabela 6.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Não é indicado realizar o processo de troca iônica em recipiente plástico, haverá ferro;
- A metodologia utilizada na remoção de quartzo se mostrou eficiente de acordo com a análise dos DRX.
- As amostras de bentonitas quando há remoção de quartzo apresentam maior capacidade de trocar os íons de sódio pelo de ferro.
- A variação de pH não influenciou na eficiência de troca e não provocou mudanças significativas no ponto de vista estrutural do material, porém diminuiu a cristalinidade do mesmo.
- Os DRXs das bentonitas trocadas com íons de ferro mostraram um aumento na distância interlamelar, indicando que ocorreu troca iônica e mostrando que as amostras trocadas com ferro (II) sofreram modificações na estrutura com perda do pico referente ao plano (030).
- As análises de FRX e UV-VIS do estado sólido dos materiais mostraram o aumento de ferro após o processo de troca iônica.
- A bentonita modificada e enriquecida com íons de ferro apresentou resultado satisfatório na adsorção do corante aniônico azul de remazol.
- O efeito do pH na adsorção foi estudado e mostrou que o melhor valor estudado é com pH= 1,0.
- A bentonita enriquecida com íons Fe^{3+} apresentou melhor resultado na adsorção do corante azul de remazol (44,76mg/g) do que a enriquecida com Fe^{2+} (43,07mg/g). Porém, os resultados foram bem próximos.
- Os resultados cinéticos mostraram que os dados experimentais foram melhores ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem.
- Dessa forma observa-se que o processo de adsorção do corante aniônico na bentonita trocada com íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} é viável.

REFERÊNCIAS

ABRAHART, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. 2^o ed. Londres: Pergaman Press, 1968.

AHMED, K.; REHMAN, F.; PIRES, C. T. G. V.M.T.; RAHIN, A.; SANTOS, A. L.; AIROLDI, C. **Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for the removal of remazol yellow dye from water**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 236, p. 167-175, 2016.

AIL-JLIL, S. A. *Et al.* Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater. **Applied Clay Science**, vol. 42, p. 671-674, 2009.

AIT-AKBOUR, R. *Et al.* Adsorption of PolyCarboxylate Poly(ethylene glycol) (PCP) esters on Montmorillonite (Mmt): Effect of exchangeable cations (Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) and PCP molecular structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 437, p.227-234, 2015.

ARANDA, P.; DARDER, M.; FERNANDEZ-SAAVEDRA, R.; LOPEZ-BLANCO, M.; RUIZ-HITZKY, E. Relevance of polymer- and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications. **Thin solid films** vol. 495, p. 104–112, 2006.

ARDEJANI, F. D.; BADI, K.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; SHAFAEI, S. Z.; MIRHABIBI, A. R. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of direct red 23 and direct red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. **Dyes and Pigments**, vol. 73, 178-185, 2007.

ARDEJANI, F. D.; BADI, K.; LIMAE, N. Y.; SHAFAEI, S. Z.; MIRHABIBI, A. R. Adsorption of direct red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. **Journal of Hazardous Materials**, 151, 730–737, 2008.

ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application. **Textile chemist and Colorist**. vol. 24, p. 31- 36, 1992.

ATKINS, P. W. Físico-Química, 7^o edição, vol. 3, Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2004.

AVELINO, M. C..**Vermiculitas organofuncionalizadas como adsorventes e sistemas de liberação de fármacos**. 2013. 160 f. Tese (doutorado em química). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, Amsterdam: Elsevier, 2006.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J.-F. **Clays and Clay Minerals**. In: Maurizio, G.(ed.). Rubber clay nanocomposites- science, technology and applications. **Wiley and Sons**, cap. 1, p. 3-44, 2011a.

BERGAYA, F.; THENG, B. K.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2011b.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, vol. 5, 2013.

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

CARRADO, K.A.; KOMADEL, P. Acid activation og bentonites and polymer-clay nanocompositos. **Elements**, vol. 5, p. 111-116, 2009

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; SOBRINHO, M. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Preparação e utilização de uma argila esmectítica

organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, vol. 32, p. 2051-2057, 2009.

CHOY, J. H. *Et al.* Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**, v. 36, 4^o edição, p. 122-132, 2007.

CHRISTIDIS, G. E.; HUFF, W. D.. Geological aspects and genesis of bentonites. **Elements**, vol. 5, p. 93-98, 2009.

EISENHOUR, D.D.; BROWN, R.K.. Bentonite and its impact on modern life. **Elements**, vol. 5, p. 83-88, 2009

FERNANDES, F.M.; BARADARI, H.; SANCHEZ, C. Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. **Applied Clay Science**, vol. 100, p. 2-21, 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.. Catálise heterogênea. **Ed da Fundação Calouste Gulbenkian**. Lisboa, 1989.

FONSECA, M. G.; AIROLD, C. J. Híbridos Inorgânico-orgânico derivados da reação de filossilicatos com organossilicatos, **Química Nova**, vol. 5, p. 700, 2003.

GONÇALVES, O. C. Degradação eletroquímica de corantes. **Tese de licenciatura**, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G. A simple method for physical purification of bentonite. **Applied clay Science**, vol. 119, p. 294-300, 2016.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, vol. 23, p. 71-78, 2000.

GÜNISTER, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan-mmt biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, vol. 67, p. 358-365, 2007.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. **Journal of Environmental Management**, vol. 90, p. 2313–2342, 2009.

GUO, Y.; GONG, Z.; LI, P.; ZHANG, W.; GAO, B. Preparation, characterization and enhancement of the visible-light photocatalytic activity of $\text{iN}_2\text{O}_3/\text{na}$ -bentonite composite. **Ceramics International**, vol. 42, p. 8850-8855, 2016.

GUVEM, N. Bentonites-clays for molecular engineering. **Elements**, vol. 5, p. 89-92, 2009

GUZ, L.; CURUTCHET, G.; SÁNCHEZ, R. M. T.; CANDAL, R. Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified 3 montmorillonite) followed by degradation through Fenton or 4 photo-Fenton type reactions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 2, p. 2344-2351, 2014.

HADJLTAIEF, H. B; Zina, M. B; Galvez, M. E; Costa, P. Photo-feton oxidation of phenol over a cu-doped fe-pillared clay. **Comptes Rendas Chimie**, vol. 18, p. 1161-1169, 2015.

HASSANE, A.; Khataee, A.; Karaca, S. Photacatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO_2 nanoparticles on motmorillonite: effect operation parameters and artificial neuralof network medeling. **Journal of molecular catalysis a: Chemical**, vol. 409, p. 149-161, 2015.

JANIKOVÁ, I. Et al. Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence and thermal analysis. II. Flexible polyether- and polyester-type polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 462-469, 2011.

JOSHI, G. V. et al. Montmorillonite intercalated with vitamin b1 as drug carrier. **Applied Clay Science**, vol. 45, p. 248-253, 2009.

LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante remazol black b em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde.** 2003, 73 f. Dissertação (mestrado em engenharia química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Pernambuco, 2003.

PEREIRA, F. A. R. **Montmorillonita, quitosana e seus compósitos como adsorventes e sistemas de liberação controlada de fármacos.** Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

LI, Z.; JIANG, W. T.; HONG, H. An ftir investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. **Spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy**, vol. 71, p. 1525-1534, 2008.

LOPES, A.; MARTINS, S.; MORÃO, A.; MAGRINHO, M.; GONÇALVES, I. Degradation of a textile dye c. I. Direct red 80 by electrochemical processes. **Portugaliae Electrochimica Acta**, vol. 22, p. 279-294, 2004.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas-uma introdução. **Química Nova**, vol. 22, p, 104-109, 1999.

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**, vol. 54, p. 1397-1406, 1998.

MANE, A. T.; PINNA, N. Lanthanide-based lamellar nanohybrids: synthesis, structural characterization, and optical properties. **Chem. Mater.** vol. 18, p. 4493–4499, 2006.

MANSA, R.; DZENE, L.; QUINTELA, A.; ROCHA, F.; DETELLIER, C. Preparation and characterization of nove clay/scleroglucan nanocomposites. **Applied clay science**, vol. 126, p. 235-244, 2016.

MAXIMOVA, A.; ZOUMANOVA, B. Equilibrium and kinetics study of adsorption of basic dyes onto perfil from aqueous solutions. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, vol. 43, p. 101-108, 2008.

NETO, R. T.; NETO, A. A. T. Modificação Química de Argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, vol. 32, p. 809, 2009.

NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; ARTORI, R.A.; CAVALHEIRO, C.C.S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa, **Química nova**, vol. 6, 2000.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, vol. 24, p. 612-615, 2001.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for 4 recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 21, p. 53-69, 2015.

REHMAN, F.; VOLPE, P. L. O.; AIROLDI, C. Free amino and imino-bridged centres attached to organic chains bonded to structurally ordered silica for dye removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, vol. 133, p.135-143, 2014.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M.; RYTWO, G. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. **J. Mater. Chem.** vol. 20, p. 9306–9321, 2010.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; FERNANDES, F. M.; WICKLEIN, B.; ALCANTARA, A. C. S.; ARANDA, P. Fibrous clays based bionanocomposites. **Progress in polymer science**, vol. 38, p. 1392-1414, 2013.

SAHIN, O.; KAYA, M.; SAKA, C. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Applied clay science**, vol. 116-117, p. 46-53, 2015.

SCHOONHEYDT, R. A. Et al. $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ Active Site Formation in Cu-ZSM-5: Geometric and Electronic Structure Requirements for N_2O Activation. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 136, p. 3522-3529, 2014.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de materiais e processos**, vol. 32, p. 26-35, 2008.

SILVA, F. M. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cadernos de Pesquisa UFMA**, São Luís, vol. 17, p. 71-77, 2010.

SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, vol. 303, p. 467-476, 2016.

SOUFIANI, G. R. N.; RAZMARA, M.; KERMANSHAHI, H.; VELÁZQUEZ, A. L. B.; DENESHMAND, A. Assessment of aflatoxin b_1 adsorption efficacy of natural and processed bentonites: in vitro and in vivo assays. **Applied clay science**, vol. 123, p. 129-133, 2016.

SHAMSUDDIN, R. M. Producing protein intercalated bentonite — Equilibrium, kinetics and physical properties of gelatin–bentonite system. **Applied Clay Science**, vol. 87, p. 52-60, 2014.

TAYONO, T.; UCHINO, H.; SAGAE, T.; OHTA, S.; KITADE, S.; SATAKE, H.; MURATA, M. Locating the active sites of metallocene catalysts supported on acid-treated montmorillonite. **Journal of Meolecular Catalysis a: Chemical**, vol. 420, p. 228-236, 2016.

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F.. Surface Prroperties of Clay Mineral - Natural and Engineered Clay Barriers. **Developments in Clay Science**, vol. 6, p. 15-31, 2015.

ZHANG, W. A. Et al. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using they-ray irradiation technique. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2323-2328, 2003.

ZHOU, C. H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, vol. 53, p. 87-89, 2011.

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**, vol. 123, p. 239-258, 2015.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2^a edição, Nova York: Weinheim : VCH, 1991.

