

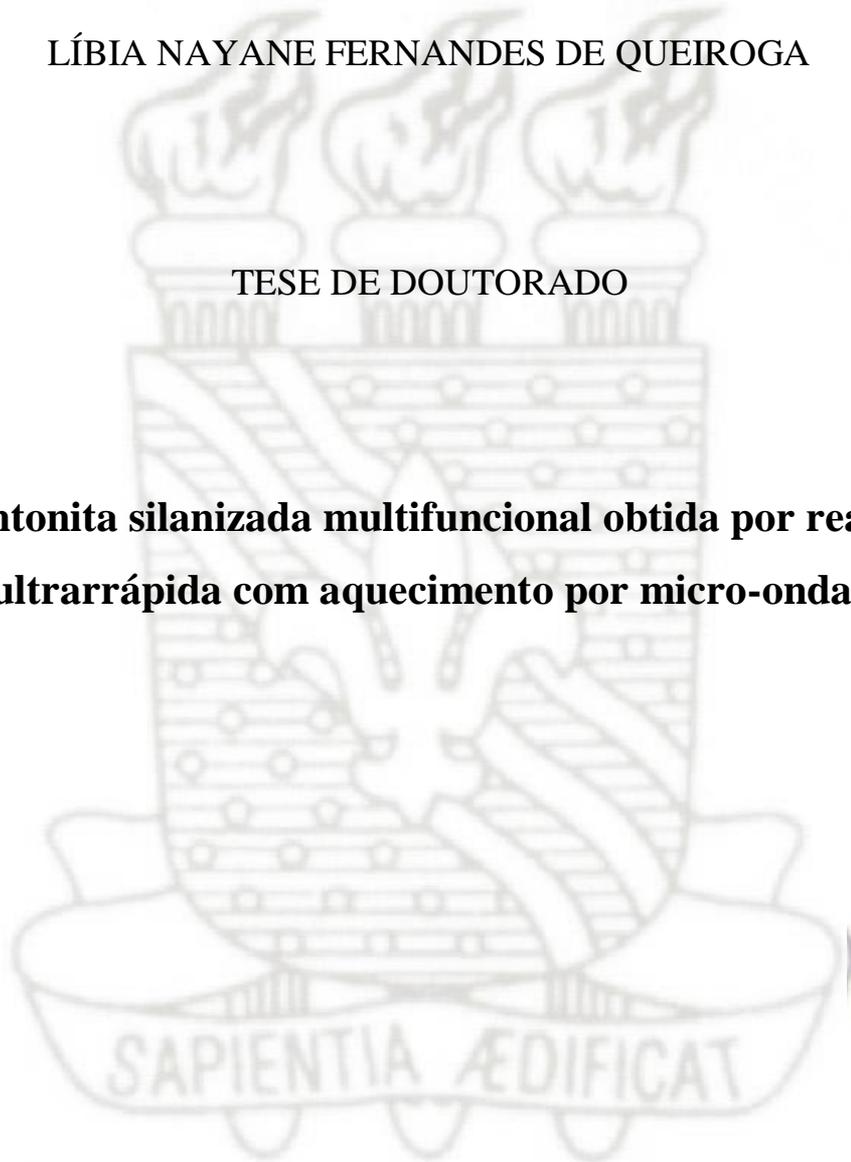


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LÍBIA NAYANE FERNANDES DE QUEIROGA

TESE DE DOUTORADO

**Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação
ultrarrápida com aquecimento por micro-ondas**



João Pessoa/PB

Fevereiro-2019

LÍBIA NAYANE FERNANDES DE QUEIROGA

TESE DE DOUTORADO

Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação ultrarrápida com aquecimento por micro-ondas

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientador: Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Área de concentração: Química Inorgânica

João Pessoa/PB

Fevereiro-2019

Q3b Queiroga, Líbia Nayane Fernandes de.

Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação ultrarrápida com aquecimento por micro-ondas / Líbia Nayane Fernandes de Queiroga. - João Pessoa, 2019.

174 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia Fonseca, Francisco de Assis Rodrigues Pereira.

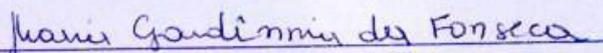
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Bentonita. 2. silanização. 3. micro-ondas. 4. adsorção. 5. pigmentos. I. Fonseca, Maria Gardênnia. II. Pereira, Francisco de Assis Rodrigues. III. Título.

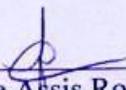
UFPB/CCEN

Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação ultra rápida com aquecimento por micro-ondas.

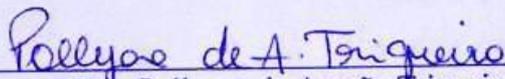
Tese de Doutorado apresentada pela aluna Líbia Nayane Fernandes de Queiroga e aprovada pela banca examinadora em 26 de fevereiro de 2019.



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



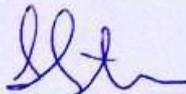
Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira
2º. Orientador



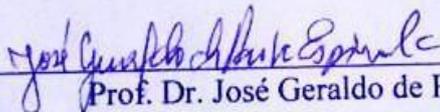
Dra. Pollyana de Aragão Trigueiro
Examinadora



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
Examinador



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espinola
Examinador

“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer”.

Mahatma Gandhi

Dedico este trabalho aos meus pais por todo o amor, cuidado e dedicação e por ter sido o alicerce o qual me sustentou até o fim.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *Primeiramente a Deus, pela saúde, sabedoria e proporcionar a realização desse sonho.*
- ✓ *Aos meus pais pelo amor, confiança e toda compreensão, meus irmãos Lázaro, Maria de Lourdes e Fátima Filha pelo incentivo e a minha vovó Noeme, meus tios e primos pela intensa força e carinho.*
- ✓ *A Prof.^a Dr.^a. Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação, paciência, incentivo e apoio nesse trabalho.*
- ✓ *Ao Dr. Francisco de Assis pelo apoio, orientação e presteza na realização das análises.*
- ✓ *Aos professores Dra. Patrícia Kaori e Dr. Fernando José Volpi (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) pela realização de análises de absorção atômica.*
- ✓ *Ao Prof.^o Edson (Universidade Federal do Piauí) pela realização de análises de absorção atômica e testes antimicrobianos.*
- ✓ *À Prof.^a Dra. Maguy Jaber (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI), pela parceria e presteza na realização das análises de MET, RMN ²⁹Si e ensaios de fotodegradação.*
- ✓ *A CAPES pelo apoio financeiro e ao programa CAPES/COFECUB Projeto 835/15, cujo convênio possibilitou a realização dos testes com os pigmentos obtidos neste trabalho.*
- ✓ *Ao funcionário Marcos Pequeno pelo apoio oferecido.*
- ✓ *Aos professores e técnicos do LACOM: Dr.^a. Iêda Maria Garcia, Ary Maia, Evaneide e Lúcia por toda colaboração.*
- ✓ *A todos os colegas do laboratório, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: Mariana, Laís, Rafael, Denise, Graycy, Leandro, Wanderson, Suelen, Arnayra, Juliana, Cleibson, Kleber, Francisco, Kaline, Luís, Nadja, Alex, Luzia, Ana Rita, Deoclécio, Sol, Kiko, Thiago, Gaby, Polyana, Gilmário, Jackeline, Marcos Pequeno e Raissa.*

- ✓ *Aos grandes amigos Mariana, Francisco, Valdicléa Kaline, Denise, Léo, Luís, Jackeline, Graycy, Laís, Wanderson, Suelen, Arnayra, Juliana, Luzia, Deoclécio, Rafael e Sol pelo companheirismo.*
- ✓ *Aos amigos do Lacom/UFPB: Laís pelas análises de DRX, Alex pelas análises de FTIR, Gilmário pelos testes antimicrobianos, a Denise e Lucinaldo S. Silva (UFPI) pela ajuda junto aos modelos de adsorção e, em especial, a minha amiga Mariana que contribuiu muito para a concretização desta tese.*
- ✓ *Aos colegas Iran e Israel do LCCQS/UFPB pela análise térmica.*
- ✓ *Aos meus amigos do 'beco' da ECIT-Mamanguape Analice, Fábio, Rafa, Marcy, Natália, Erivelton, Rivanildo, Severino, Ayra, Glicéria, Juliana, Jussara, Robson, Denis, Arnóbio, Altina e minha querida gestora Myrtes agradeço pela força e apoio.*
- ✓ *À Bentonisa do Nordeste S.A por ter cedido à amostra de bentonita.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
PREFÁCIO.....	xx
<i>Capítulo I – Aspectos gerais</i>	16
1 INTRODUÇÃO GERAL	23
1.1 OBJETIVO GERAL	24
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.2.1 Definição de bentonita.....	24
1.2.2 Irradiação de micro-ondas	26
1.2.2.1 Materiais dielétricos.....	27
1.2.2.2 Mecanismos principais da interação das micro-ondas com a matéria	31
1.2.3. Reações de modificação orgânica da bentonita	32
1.2.3.1 Reação de intercalação	32
1.2.3.2 Reação de silanização	36
1.2.4 Aplicações de bentonitas	44
<i>Capítulo II – Bentonitas silanizadas utilizando aquecimento por micro-ondas</i>	48
2.0 INTRODUÇÃO.....	49
2.1 OBJETIVOS	51
2.2 METODOLOGIA	51
2.2.1 Reagentes e solventes	51
2.2.2. Remoção de quartzo	52
2.2.3. Determinação da capacidade de troca de catiônica (CTC).....	52
2.2.4. Influência do tempo na modificação da bentonita com os silanos	52
2.2.5. Influência do solvente na modificação da bentonita com os silanos.....	53
2.2.6 Técnicas de caracterização.....	54
2.2.6.1 Análise elementar	54
2.2.6.2 Difractometria de raios X.....	55
2.2.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	55

2.2.6.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si	55
2.2.6.5 Análise termogravimétrica.....	56
2.2.6.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	56
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
2.3.1. Silanização de bentonita em micro-ondas sem uso de solvente	56
2.3.1.1. Composição química	56
2.3.1.2 Difractometria de raios X.....	56
2.3.1.3. Espectroscopia FTIR	58
2.3.1.4. Análise elementar de CHN.....	59
2.3.1.5. Termogravimetria	60
2.3.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	62
2.3.1.7 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si	64
2.4 Silanização de bentonita sódica em micro-ondas (MO) com APTMS – efeito do solvente	65
2.4.1 Difractometria de raios X.....	65
2.4.2 Análise elementar de CHN.....	68
2.4.3 Espectroscopia FTIR.....	70
2.4.4 Análise térmica.....	71
2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão - MET.....	74
2.5 Conclusões	75
<i>Capítulo III – Avaliação das bentonitas para adsorção de Cu^{2+} e, posteriormente, como materiais antimicrobianos.....</i>	<i>77</i>
3.0 INTRODUÇÃO	78
3.1 OBJETIVOS	81
3.2 METODOLOGIA	81
3.2.1. Ensaio de adsorção.....	81
3.2.1.1 Tratamento dos dados de adsorção	82
3.2.2. Avaliação de atividade antimicrobiana	84
3.2.2.1 Cepas bacterianas e preparo do inóculo bacteriano padronizado	84
3.2.2.2 Microdiluição e determinação atividade antimicrobiana pelo Teste de Concentração Inibitória Mínima (CIM).....	84
3.2.3 Técnicas de caracterização.....	86
3.2.3.1 Espectroscopia por XPS.....	86
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87

3.3.1	Adsorção de cobre pelas organobentonitas	87
3.3.2	<i>Caracterização de sólidos após adsorção de cobre</i>	93
3.3.2.1	<i>Difratometria de raios X</i>	93
3.3.2.2	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	94
3.3.2.3	<i>Análise de XPS</i>	95
3.4	Avaliação da atividade antimicrobiana em bentonita silanizada/Cu ²	97
<i>Capítulo IV – Avaliação das bentonitas na adsorção de corante</i>		100
4.0	INTRODUÇÃO	101
4.1	OBJETIVOS	103
4.2	METODOLOGIA	103
4.2.1	<i>Ensaio de adsorção de corante</i>	104
4.2.2	<i>Tratamento dos dados de adsorção</i>	105
4.2.4	<i>Técnicas de caracterização</i>	105
4.2.4.1	<i>Espectroscopia UV-Vis no estado sólido</i>	105
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
4.3.1	Adsorção de corante reativo violeta 5R	105
4.3.1.1	<i>Efeito do pH</i>	105
4.3.1.2	<i>Efeito do tempo</i>	106
4.3.1.3	<i>Efeito da concentração do corante</i>	109
4.3.2	<i>Caracterização dos sólidos após adsorção de corante aniônico</i>	111
4.3.2.1	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	112
4.3.2.2	<i>Difratometria de raios X</i>	112
4.3.2.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	113
4.4	Conclusões	115
<i>Capítulo V – Avaliação das bentonitas como matrizes para novos pigmentos</i>		116
5.1	Objetivos	119
5.2	Metodologia	119
5.2.1	<i>Reagentes e solventes</i>	119
5.2.2	<i>Reação de modificação da bentonita com APTMS em etilenoglicol em diferentes tempos</i>	119
5.2.3	<i>Reação dos sólidos silanizados com glutaraldeído</i>	120
5.2.4	<i>Potencial zeta</i>	120
5.2.5	<i>Produção de pigmentos</i>	120

5.2.6	<i>Formulação de tinta a óleo</i>	121
5.2.7.1	<i>Colorímetro</i>	121
5.2.7.2	<i>Fotoenvelhecimento</i>	121
5.2.7.3	<i>Espectrofotocolorimetria</i>	121
5.3	Resultados e discussão	122
5.3.1.1	<i>Análise elementar de CHN</i>	122
5.3.1.2	<i>Difratometria de raios X</i>	124
5.3.1.3	<i>Espectroscopia FTIR</i>	126
5.3.1.4	<i>Análise térmica</i>	128
5.3.1.6	<i>Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si</i>	132
5.3.1.7	<i>Potencial zeta</i>	134
5.3.2	<i>Caracterização dos novos pigmentos</i>	135
5.3.2.2	<i>Difratometria de raios X</i>	136
5.3.2.4	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	138
5.3.2.5	<i>Análise colorimétrica</i>	141
5.3.2.6	<i>Envelhecimento induzido pela luz</i>	143
5.4	Conclusões	145
	Capítulo VI – Considerações finais	147
6	Considerações finais	148
	Capítulo VII – Referências bibliográficas	150
7	REFERÊNCIAS	151

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** - A estrutura lamelar da montmorillonita.....25
- Figura 1.2** - Representação de possíveis ligações covalentes entre o silano e o argilomineral mostrando duas ligações na superfície do argilomineral (forma A), três ligações covalentes na superfície do argilomineral (forma B) e duas ligações covalentes entre as lamelas do argilomineral (forma C).....39
- Figura 1.3** - Possíveis interações entre o argilomineral e o silano mostrando (a) ligação na superfície, (b) intercalado na região interlamelar e (c) intercalado e na superfície.....40
- Figura 1.4** - Ilustração do bloqueio da região interlamelar após a silanização da montmorillonita com aminopropiltrimetoxissilano e subsequente intercalação com sal de alquilamônio.....42
- Figura 2.1** - Resumo do método utilizado na obtenção dos sólidos silanizados.....53
- Figura 2.2** - Resumo do método de silanização da bentonita utilizando solventes apolares e polares.....54
- Figura 2.3** - Difractogramas de raios X das amostras de (a) bentonita Argentina (BENT) e suas formas modificadas APTMS sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min. M: muscovita; Qt: quartzo; Mt: montmorillonita.....57
- Figura 2.4** - Espectros de FTIR para (a) BENT e suas formas modificadas com APTMS via micro-ondas (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.....59
- Figura 2.5** - Curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.....61
- Figura 2.6** - Imagens de MET das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.....63
- Figura 2.7** - Espectros de RMN de ²⁹Si da (a) BENT, (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.....64
- Figura 2.8** - Difractogramas de raios X das amostras de (a) bentonita (BENT) e dos sólidos modificados com diferentes solventes sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT/HEX, (c) BENT/TOL, (d) BENT/ET, (e) BENT/ISO e (f) BENT/EG. M: muscovita Qt: quartzo Mt: montmorillonita.....66

Figura 2.9 - Difratoogramas de raios X das amostras de (a) bentonita (BENT) e suas formas modificadas com APTMS sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT-NH ₂ /HEX, (c) BENT-NH ₂ /TOL, (d) BENT-NH ₂ /ET, (e) BENT-NH ₂ /ISO e (f) BENT-NH ₂ /EG. M: muscovita Qt: quartzo Mt: montmorillonita.....	66
Figura 2.10 - Ilustração de bentonitas silanizadas usando os solventes hexano, tolueno, etanol, álcool isopropílico ou etilenoglicol (EG). As moléculas do solvente não foram incluídas.....	68
Figura 2.11 - Espectros de FTIR para (a) BENT e suas formas modificadas com APTMS via micro-ondas de (a) bentonita (BENT) e suas formas modificadas com APTMS sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT-NH ₂ /HEX, (c) BENT-NH ₂ /TOL, (d) BENT-NH ₂ /ET, (e) BENT-NH ₂ /ISO e (f) BENT-NH ₂ /EG.....	70
Figura 2.12 - Curvas termogravimétricas das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ /HEX, (c) BENT-NH ₂ /TOL, (d) BENT-NH ₂ /ET, (e) BENT-NH ₂ /ISO e (f) BENT-NH ₂ /.....	72
Figura 2.13 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para (a) BENT e suas formas modificadas via micro-ondas, (b) BENT-NH ₂ /HEX, (c) BENT-NH ₂ /TOL, (d) BENT-NH ₂ /ET e (e) BENT-NH ₂ /ISO. A barra corresponde à 20 nm.....	74
Figura 3.1 - Esquema experimental do teste de concentração inibitória mínima (CIM).....	85
Figura 3.2 - Método colorimétrico com resazurina para leitura visual do teste CIM.....	86
Figura 3.3 – Efeito do pH na capacidade de adsorção de Cu ²⁺ em (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ EG/5min e (c) BENT-NH ₂ /15min a 0,01 mol L ⁻¹ , 120 min e 298 ± 1K.....	87
Figura 3.4 - Curvas experimentais da adsorção de Cu ²⁺ para (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ EG/5min e (c) BENT-NH ₂ /15min e ajustadss por regressão não linear aos modelos cinéticos (i) pseudo-primeira ordem e de (ii) pseudo-segunda ordem.....	88
Figura 3.5 – Isotermas de equilíbrio para sorção de Cu (II) a 298 ± 1 K em pH 6 para (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ EG/5min e (c) BENT-NH ₂ /15min ajustadas por regressão não linear aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	90
Figura 3.6 – Imagens da (a) BENT, (b) CuSO ₄ .5H ₂ O, (c) BENT/Cu ²⁺ e (d) BENT-NH ₂ /5min/Cu ²⁺	93
Figura 3.7 - Difratoogramas de raios X das amostras antes e após adsorção de cobre (II) (a) BENT-NH ₂ /15min, (b) BENT-NH ₂ /EG/5min, (c) BENT-NH ₂ /15min/Cu ²⁺ e (d) BENT-NH ₂ /EG/5min/Cu ²⁺	94

Figura 3.8 - Espectros UV-Vis das amostras sólidas de (a) BENT-NH ₂ /15min, (b) BENT-NH ₂ /EG/5min, (c) BENT-NH ₂ /15min/Cu ²⁺ e (d) BENT-NH ₂ EG/5min/Cu ²⁺	95
Figura 3.9 - Espectros de XPS de Cu2p de (a) BENT-NH ₂ /15min/Cu ²⁺ e (b) BENT-NH ₂ /EG/5min/Cu ²⁺	96
Figura 3.10 - Espectros de XPS (N1s) de (a) BENT-NH ₂ /15min/Cu ²⁺ e (b) BENT-NH ₂ /EG/5min/Cu ²⁺	96
Figura 3.11 - Representação dos sólidos silanizados antes e depois da adsorção de Cu (II), ilustrando a formação de amino complexos interlamelares.....	97
Figura 3.12 - Teste de Concentração Inibitória Mínima (CMI), em mg.cm ⁻³ apresentados em microplacas de diluição, com diluição seriada no decorrer das colunas verticais e último micropoço utilizado como controle de crescimento bacteriano (CN), para espécie <i>E. coli</i> , pelos seguintes sólidos: a) BENT; b) BENT/Cu ²⁺ ; c) BENT-NH ₂ /15min/Cu ²⁺ ; d) BENT-NH ₂ -EG/5min/Cu ²⁺ e para espécie <i>S. aureus</i> e) BENT; f) BENT/Cu ²⁺ ; g) BENT-NH ₂ /15min/Cu ²⁺ ; h) BENTNH ₂ -EG/5min/Cu ²⁺	98
Figura 4.1 - Estrutura do corante reativo violeta 5R.....	103
Figura 4.2 - Esquematização de ensaio de adsorção do corante reativo violeta 5 R com a amostra silanizada.....	104
Figura 4.3 - Efeito do pH na capacidade de adsorção do corante reativo violeta 5R para as amostras (a) BENT-NH ₂ /EG, (b) BENT-NH ₂ /HEX e (c) BENT-NH ₂ /TOL a 298 ± 1 K. A imagem inserida no topo é a estrutura do corante reativo violeta 5 R.....	106
Figura 4.4 - Efeito do tempo de contato na adsorção de violeta reativo 5R sobre (a) BENT-NH ₂ /EG, (b) BENT-NH ₂ /HEX e (c) BENT-NH ₂ /TOL e os correspondentes ajustes não lineares dos modelos cinéticos.....	107
Figura 4.5 - Efeito da concentração inicial do corante reativo violeta 5R no processo de adsorção em (a) BENT-NH ₂ /EG, (b) BENT-NH ₂ /HEX e (c) BENT-NH ₂ /TOL dos ajustes não lineares dos modelos das isotermas. Condições adsorventes massa de 50,0 mg; pH 2,0 e usando um tempo de contato de 2 h a 298 K.....	109
Figura 4.6 - Imagens das amostras de (a) BENT, (b) corante violeta 5R, (c) BENT-NH ₂ /HEX/violeta5R e (d) BENT-NH ₂ /EG/violeta5R.....	111

Figura 4.7 - Espectros de UV-Vis da (a) BENT-NH ₂ /HEX, (b) BENT-NH ₂ /EG, (c) BENT-NH ₂ /HEX/violeta 5R, (d) BENT-NH ₂ /EG/violeta 5R e (e) corante reativo violeta 5R a pH 2.....	112
Figura 4.8 - Difractogramas de DRX para amostras de (a) BENT-NH ₂ /EG, (b) BENT-NH ₂ /EG/violeta5R, (c) BENT-NH ₂ /HEX, (d) BENT-NH ₂ /HEX/violeta 5R, (e) BENT-NH ₂ /TOL e (f) BENT-NH ₂ /TOL/violeta5R.....	113
Figura 4.9 – Espectros de FTIR para as amostras (a) BENT-NH ₂ /EG, (b) BENT-NH ₂ /EG/violeta5R, (c) BENT-NH ₂ /HEX, (d) BENT-NH ₂ /HEX/violeta5R, (e) BENT-NH ₂ /TOL e (f) BENT-NH ₂ /TOL/violeta5R.....	114
Figura 4.10 – Sugestão de proposta para interação das bentonitas modificadas e do corante reativo violeta 5R. As imagens na parte superior são as fotos dos sólidos antes e após adsorção do corante.....	115
Figura 5.1 - Difractogramas de raios X das amostras pura e silanizadas (i) antes e (ii) após reação com glutaraldeído em que (a) Bentonita pura (BENT), (b) BENT-NH ₂ EG/5min, (c) BENT-NH ₂ EG/15min, (d) BENT-NH ₂ EG/30min, (e) BENT/EG, (f) BENT-NH ₂ /15min, (g) BENT-NH ₂ /Glu, h) BENT-NH ₂ EG/Glu e (i) BENT/Glu.....	125
Figura 5.2 - Estrutura proposta para as bentonitas silanizadas, com e sem glutaraldeído, preparadas sob aquecimento por micro-ondas na presença e ausência de etilenoglicol (EG).....	126
Figura 5.3 - Espectros de FTIR das amostras pura e silanizadas (I) antes e (II) após reação com glutaraldeído em que (a) Bentonita (BENT), (b) BENT-NH ₂ EG/5min, (c) BENT-NH ₂ EG/15min, (d) BENT-NH ₂ EG/30min, (e) BENT/EG, (f) BENT-NH ₂ /15min, (g) BENT-NH ₂ /Glu, h) BENT-NH ₂ EG/Glu e (i) BENT/Glu.....	127
Figura 5.4 - Curvas termogravimétricas das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ EG/5min, (c) BENT-NH ₂ EG/15min, (d) BENT-NH ₂ EG/30min, (e) BENTEG, (f) BENT-NH ₂ /15min, (g) BENT-NH ₂ /Glu, (h) BENT-NH ₂ EG/Glu e (i) BENT/Glu.....	129
Figura 5.5 - Imagens de MET de a) BENT, (b) BENT-NH ₂ /15min, (c) BENT-NH ₂ /Glu e (d) BENT-NH ₂ EG/Glu.....	132
Figura 5.6 - Espectros de RMN de ²⁹ Si da (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ EG/5min, (c) BENT-NH ₂ EG/15min e (d) BENT-NH ₂ EG/30min.....	133
Figura 5.7 - Potencial Zeta dos sólidos (a) BENT, (b) BENT-NH ₂ /15min, (c) BENT-NH ₂ /EG/5min, (d) BENT-NH ₂ /Glu e (e) BENT-NH ₂ /EG/Glu.....	134
Figura 5.8 - Difractogramas de raios X das amostras (a) BENT-NH ₂ /15min/pH3, (b) BENT-BENT-NH ₂ /15min pH7, (c) BENT-NH ₂ /15min/pH10, (d) BENT-NH ₂ /15min/Glu/pH3, (e) BENT-NH ₂ /15min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH ₂ /15min/Glu/pH10.....	137

Figura 5.9 - Difratoformas de raios X das amostras a) BENT-NH₂EG/5min/pH3, (b) BENT-NH₂EG/5min/pH7, (c) BENT-NH₂EG/5min/pH10, (d) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH10.....137

Figura 5.10 - Espectros de FTIR para as amostras (a) BENT-NH₂/pH3, (b) BENT-NH₂/pH7, (c) BENT-NH₂/pH10, (d) BENT-NH₂/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂/Glu/pH7, (f) BENT-NH₂/Glu/pH10 e os silanizados com solvente etilenoglicol (g) BENT-NH₂EG/pH3, (h) BENT-NH₂EG/pH7, (i) BENT-NH₂EG/pH10, (j) BENT-NH₂EG/Glu/pH3, (k) BENT-NH₂EG/Glu/pH7 e (l) BENT-NH₂EG/Glu/pH10.....138

Figura 5.11 - Espectros de UV-Vis da corante reativo violeta 5 R a (a) pH 3, (b) pH 7 e (c) pH 10.....139

Figura 5.12 - Espectros de UV-Vis da (a) BENT-NH₂/15min/pH3, (b) BENT-NH₂/15min/pH7, (c) BENT-NH₂/15min/pH10, (d) BENT-NH₂/15min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂/15min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂/15min/Glu/pH10.....140

Figura 5.13 - Espectros de UV-Vis da (a) BENT-NH₂EG/5min/pH3, (b) BENT-NH₂EG/5min/pH7, (c) BENT-NH₂EG/5min/pH10, (d) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH10.....140

Figura 5.14 - Diagramas de cor digital baseados nos valores CIE-L* ab e (b) variação de diferença de cor (ΔE) para todos os pigmentos preparados a diferentes pH.....142

Figura 5.15 - Pigmentos sólidos e (b) tintas a óleo relacionadas com (i) amostras BENT-NH₂/EG/5min/pH3, (ii) BENT-NH₂/15min/pH3, (iii) BENT-NH₂/EG/5min/Glu/pH3 e (iv) BENT-NH₂/15min/Glu/pH3 antes (esquerda) e após (à direita) o envelhecimento induzido por luz por 450 h.....143

Figura 5.16 - Espectros de reflectância em função do comprimento de onda (λ) para (a) os pigmentos sólidos e (b) nas pinturas a óleo (i) antes e (ii) após o envelhecimento induzido pela luz durante 450 h.....144

Figura 5.17 - Diferenças de cor (ΔE^*) entre (a) pigmentos sólidos e (b) amostras de pinturas a óleo expostas ao envelhecimento induzido por luz por tempos (t) de até 450 h.....145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Tangente de perda (tang δ) de algumas substâncias.....	28
Tabela 1.2 - Comparação do aquecimento via micro-ondas e convencional.....	30
Tabela 1.3 - Exemplos de estudos sobre a intercalação de moléculas orgânicas em montmorillonitas por micro-onda.....	34
Tabela 1.4 - Silanização da montmorillonita em diferentes condições segundo a literatura...41	
Tabela 1.5 - Usos da bentonita em diferentes segmentos.....	45
Tabela 1.6 - Aplicações ambientais de organobentonita.....	47
Tabela 2.1 - Análise elementar de carbono (%C), nitrogênio (%N) e hidrogênio (%H), razão C/N, grau de funcionalização (Q) e espaçamento basal (d) de bentonita natural, silanizada obtida usando micro-ondas a 323 K durante 5-30 minutos na ausência de solvente.....	60
Tabela 2.2 - Resultados das perdas de massa obtidas de termogravimetria (TG/DTG) para a bentonita e suas formas silanizadas obtidas em micro-ondas sem uso de solvente.....	62
Tabela 2.3 - Valores das constantes dielétricas dos reagentes utilizados a 323 K.....	65
Tabela 2.4 - Percentuais de carbono (% C), nitrogênio (% N) e hidrogênio (% H), grau de funcionalização (G), calculado através do teor de nitrogênio e razões C/N das amostras puras e silanizadas obtidas usando micro-ondas a 323 K com solventes apolares e polares.....	69
Tabela 2.5 - Resultados de perda de massa das amostras de BENT e seus híbridos.....	73
Tabela 3.1 - Parâmetros cinéticos da adsorção de Cu ²⁺ em BENT, BENT-NH ₂ EG/5min e BENT-NH ₂ /15min a 298 K \pm 1 K obtidos através de regressão não-linear aos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.....	89
Tabela 3.2 - Parâmetros resultantes do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para isotermas de adsorção de cobre em BENT-NH ₂ /15min e BENT-NH ₂ /EG/5min a 298 \pm 1 K e pH 6.....	91
Tabela 3.3 - Capacidade máxima de adsorção (q) de Cu (II) (mg g ⁻¹) a partir de solução aquosa para alguns adsorventes derivados de bentonita e montmorillonita.....	92
Tabela 3.4 - Concentrações inibitórias mínimas (CMI) em $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ da bentonita bruta e das matrizes organofuncionalizadas e modificadas com cobre.....	98

Tabela 4.1 - Parâmetros cinéticos da adsorção de corante aniônico em BENT-NH ₂ /HEX, BENT-NH ₂ /TOL e BENT-NH ₂ /EG a 298 ± 1 K, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	108
Tabela 4.2 - Parâmetros e coeficientes de regressão (R ²) não linear para modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para isothermas de adsorção do corante violeta 5R em aminobentonitas a 298 ± 1 K e pH 2.....	110
Tabela 5.1 - Resultados da análise elementar de carbono (% C), nitrogênio (% N) e hidrogênio (% H), razão C/N, grau de funcionalização (Q) e espaçamento basal (d) das bentonitas antes e após funcionalização em micro-ondas a 323 K durante 5-30 minutos utilizando etilenoglicol (EG) como solvente.....	123
Tabela 5.2 - Resultados de termogravimetria (TG/DTG) para a bentonita e suas formas modificadas por silanização e com glutaraldeído.....	131
Tabela 5.3 Quantidade de corante adsorvido (q) nos sólidos em diferentes pHs.....	135
Tabela 5.4 - Dados de espaçamento basal (d) no plano (001) para os pigmentos.....	136
Tabela 5.5 - Os parâmetros colorimétricos L*, a* e b* para os diversos pigmentos obtidos comparados com o corante livre.....	141

RESUMO

Título: Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação ultrarrápida com aquecimento por micro-ondas

Autor: Líbia Nayane Fernandes de Queiroga

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientador: Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Neste trabalho, a bentonita foi silanizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano sem solvente e com solvente em um reator de micro-ondas a 323 K. As reações sem solvente foram realizadas em 5, 15 e 30 min. A influência de solventes polares (etilenoglicol, álcool etílico e álcool isopropílico) e apolares (hexano e tolueno) foi avaliada para as reações em 5 min. As aminobentonitas reagiram com glutaraldeído originando amino-imino bentonitas. As espectroscopias de infravermelho e RMN de ^{29}Si foram utilizadas para monitorizar o processo de imobilização, enquanto o grau de funcionalização foi calculado utilizando a análise elementar de CHN e análise termogravimétrica. A difração de raios X e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) avaliaram as alterações nos espaçamentos basais e sugeriram a formação de híbridos de intercalação para as reações realizadas com e sem solvente e em todos os tempos de irradiação. O grau de silanização da bentonita foi maior em 5 min a 323 K. A silanização sob aquecimento micro-ondas permitiu uma funcionalização ultrarrápida da bentonita para produzir uma série de materiais funcionais. Os sólidos aminados foram utilizados para remover Cu(II) e corante reativo violeta 5R a partir de soluções aquosas. Foram investigados parâmetros como massa, tempo de contato e concentração inicial de cátions Cu (II) e pH, tempo de contato e concentração inicial para o corante. Ocorreu retenção de cobre nos sólidos silanizados BENT-NH₂/EG e BENT-NH₂/15min em tempo de saturação de 40 min e capacidade máxima de sorção de 1,04 mmol g⁻¹ para o cobre (II) e de 107,4 mg L⁻¹ para o corante. Os dados de equilíbrio de sorção foram ajustados utilizando as isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin bem como o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os sólidos silanizados contendo Cu (II) foram aplicados como material antibacteriano à *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Novos pigmentos foram obtidos utilizando os sólidos que foram modificados com grupo amino e com glutaraldeído para formulação de pintura à óleo. Os estudos sobre a estabilidade/fotodegradação dos compósitos de bentonita amino-imino/corante foram realizados por meio de análise espectrofotométrica. Os testes de envelhecimento revelaram as altas estabilidades dos pigmentos preparados mesmo após 450 horas de exposição à luz. Os resultados sugerem que as organobentonitas são bons adsorventes para o corante Violet 5R e que os compostos resultantes se comportam como pigmentos estáveis.

Palavras-chave: Bentonita, silanização, micro-ondas, adsorção, pigmentos.

ABSTRACT

Title: Multifunctional silanized bentonite obtained by ultra fast reaction with microwave heating

Author: Líbia Nayane Fernandes de Queiroga

Advisor: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênniada Fonseca

Co-advisor: Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

In this work, the bentonite was silanized with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) without solvent and with solvent in a microwave reactor. The solvent-free study was performed by varying the time at 5, 15 and 30 min. The influence of the solvent was studied using polar solvents (ethylene glycol, ethyl alcohol and isopropyl alcohol) and non-polar solvents (hexane and toluene). The subsequent reaction performed with glutaraldehyde was investigated. Infrared and ²⁹Si NMR spectroscopies were used to monitor the immobilization process, while the degree of functionalization was calculated using elemental CHN analysis and thermogravimetric analysis. X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM) were performed to evaluate changes in basal spacings. The degree of silanization of the bentonite was larger at a short reaction time. Microwave silanization allowed ultra-fast bentonite functionalization to produce a wide range of functional materials. The modified solids were used to remove Cu (II) and 5R violet reactive dye from aqueous solutions. Parameters such as mass, contact time and initial concentration of Cu (II) cations and pH, contact time and initial concentration for the dye were investigated. Copper retention occurred in the silanized solids BENT-NH₂/EG and BENT-NH₂/15min with a saturation time of 40 min and a maximum sorption capacity of 1.04 mmol g⁻¹ for copper (II) and 107.4 mg L⁻¹ for the dye. The sorption equilibrium data were adjusted using the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms as well as the adjustment of the experimental data to the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich. The silanized solids obtained by microwave irradiation behaved as good adsorbents for the rapid removal of Cu (II) and textile dye from aqueous solution and as antibacterial *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. New pigments were obtained based on solids modified with amino group and glutaraldehyde for oil paint formulation. Studies on the stability/photodegradation of the dye amino-imino bentonite composites were performed by using spectrophotometric analysis. Aging tests revealed the high stabilities of the prepared pigments even after 450 h of light exposure. The results suggested that the organobentonites are good adsorbents for Violet 5R dye and their resulted composites behaved as stable pigments.

Keywords: Bentonite, silanization, microwave, adsorption, pigments.

PREFÁCIO

A fim de obter uma melhor organização no estudo e investigações realizadas neste trabalho, essa tese se divide em 7 (sete) capítulos.

O primeiro capítulo aborda ‘Aspectos Gerais’ da tese sendo constituído de introdução geral, objetivos e revisão da literatura.

O capítulo 2 apresenta o estudo referente à síntese das matrizes organofuncionalizadas e foi intitulado de ‘Bentonitas silanizadas utilizando aquecimento por micro-ondas’.

O capítulo 3 apresenta a ‘Avaliação das bentonitas organofuncionalizadas para adsorção de Cu^{2+} e, seu uso, posteriormente como materiais antimicrobianos’.

O capítulo 4 detalha a ‘Avaliação das bentonitas na adsorção de corante aniônico’.

O capítulo 5 dispõe sobre a ‘Avaliação das bentonitas como matrizes para novos pigmentos’.

O capítulo 6 trata das considerações finais com respeito ao tema desenvolvido.

O capítulo 7 dispõe das referências bibliográficas que embasaram este trabalho.

Capítulo I – Aspectos gerais

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os argilominerais são utilizados em várias aplicações desde a pré-história e este uso tem se expandido ao longo dos anos, pois esses materiais possuem grande versatilidade podendo ainda, sofrerem reações na superfície. Dependendo da estrutura do sólido e de suas propriedades específicas, tais como composição, área superficial, capacidade de troca iônica e expansão, os argilominerais podem ser utilizados como suportes catalíticos e catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos (ZHANG et al., 2010; FERNANDES et al., 2014). Outro aspecto é que a possibilidade de modificação química dos argilominerais permite a ampliação de suas características físico-químicas, direcionando-os para diferentes aplicações tecnológicas (NETO, 2009; FAVERO, et al., 2019; GÓMEZ-POZUELO et al., 2019; HAN et al., 2019).

No aspecto da modificação, os argilominerais podem ser submetidos a diferentes tratamentos como, por exemplo, ativação ácida (KOMADEL e MADEJOVÁ, 2013; FOLETTO et al., 2013), intercalação de espécies orgânicas de diferentes funcionalidades (CHIU et al., 2014; CONNOLLY et al., 2019), troca iônica por íons orgânicos (HEINZ et al., 2007; RATKIEVICIUS et al., 2017) ou inorgânicos (BERGAYA et al., 2013; SEMENKOVA et al., 2018; CHEN et al., 2019; PARK et al., 2019) e imobilização covalente permitindo inclusive reações subseqüentes com outros compostos orgânicos (WU et al., 2009; EI-DIB et al., 2016; BEE et al., 2018; HAN et al., 2019). Os processos de modificação química de argilominerais podem ser realizados por rotas de síntese bastante diversificadas e bem estabelecidas como reações com uso de solventes orgânicos, com aquecimento convencional utilizando fornos ou mantas aquecedoras, atmosfera inerte, agitação mecânica, com uso de ultrassom, entre outras metodologias. Mais recentemente, o uso de micro-ondas vem sendo aplicado como um meio de aquecimento em tempos muito curtos, se comparados aos métodos convencionais, e normalmente sem uso de solventes, obtendo materiais com baixos custos de operação (KORICHI et al., 2009; KORICHI et al., 2012) e ao mesmo tempo se enquadrando em rotas de “*soft chemistry*” que atendem aos princípios da química verde. De fato, o uso da radiação de micro-ondas para se aquecer materiais já veio de longa data (LIDSTROM et al., 2001). Desde a década de 1980 que a tecnologia de micro-ondas tem sido utilizada em química inorgânica (LIDSTROM et al., 2001). O primeiro trabalho desenvolvido

sobre síntese inorgânica via micro-ondas foi em 1985, pelos pesquisadores Komarneni e Roy (ZHU e CHEN, 2014). Em seu trabalho, esferas de gel de óxido de titânio foram preparadas através do aquecimento por micro-ondas (KOMARNENI e ROY, 1985).

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 mundiais e ao baixo custo. Um exemplo de materiais contendo argilominerais é a bentonita, que apresenta características, como estrutura lamelar, capacidade de troca iônica e composição química conhecida, possibilitando interações com substâncias orgânicas (LAGALY, 2006; WU et al., 2009). Uma das características marcantes destas interações é que a presença de moléculas de diferentes funcionalidades altera a estrutura da bentonita, obtendo-se um material de alto potencial de aplicação (CARRADO, 2004).

Classicamente, a bentonita é aplicada em diferentes campos como em fluidos de perfuração de petróleo, suportes catalíticos, catalisadores e adsorventes, entre outros (MURRAY, 2006; AMADIO et al., 2017). A possibilidade de modificação química da bentonita abriu um campo promissor na síntese de sólidos multifuncionais (MURRAY, 2006). De fato, bentonitas modificadas organicamente têm impactado a síntese de nanocompósitos, quer seja com polímeros orgânicos ou biopolímeros (PEREIRA, 2013; GE et al., 2015). Estes materiais exibem propriedades finais melhoradas que resultam em uma alta capacidade adsorptiva de espécies poluentes orgânicas ou inorgânicas, fármacos e íons metálicos em solução (BRITO et al., 2018).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Combustíveis e Materiais - LACOM vem investigando diferentes sistemas baseados em argilominerais modificados por moléculas orgânicas de diferentes funcionalidades como aminas alifáticas cíclicas e acíclicas, aminas aromáticas e alcoxissilanos, biopolímeros como quitosana ou mesmo porfirinas de manganês (III). Estes materiais puros ou organofuncionalizados foram aplicados como adsorventes para íons de metais de transição, fármacos, sistemas de liberação controlada de drogas e catalisadores.

No presente trabalho, a reação de bentonitas com aminossilanos sob ação de micro-ondas está sendo descrita pela primeira vez na literatura. Normalmente, estes estudos são limitados ao aquecimento convencional sem determinação das influências de fatores experimentais como tempo, solvente, temperatura ou mesmo da natureza da própria bentonita frente à natureza físico e química dos materiais finais obtidos. Desta forma, este estudo visa

contribuir com a proposta de uma nova rota experimental para silanização de argilominerais, na caracterização físico-química destes materiais e aplicação final dos sólidos como adsorventes de corante, metal, atividade antimicrobiana e na produção de pigmentos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral a obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos, através da imobilização de aminossilano em bentonita por diferentes métodos de síntese, visando à obtenção de novos materiais para aplicações adsorptivas na remoção de cobre e de um corante têxtil, atividade antimicrobiana frente a bactérias gram positiva e gram negativa e obtenção de novos pigmentos.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo em vista que este trabalho versa sobre o uso de micro-ondas em síntese de bentonitas modificadas, será dada ênfase à estrutura destes compostos, à especificação da radiação de micro-ondas, seu uso em síntese inorgânica e possíveis aplicações.

1.2.1 Definição de bentonita

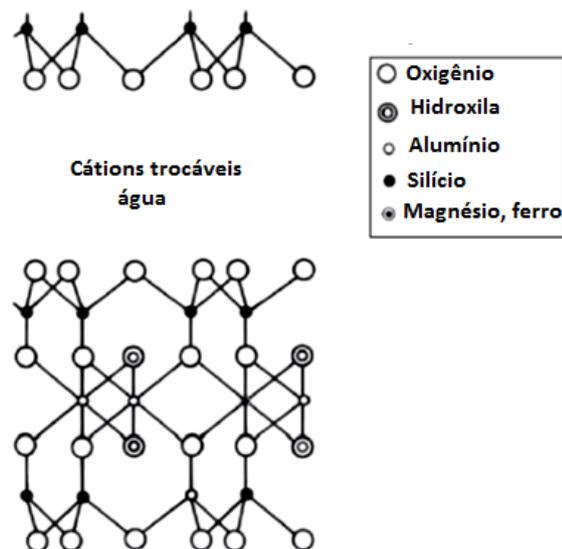
A bentonita pode ser formada pela alteração de cinzas vulcânicas ou formação de sedimentos constituídos de esmectitas presentes em lagos ou ambientes salgados (NONES, 2015). O termo bentonita foi introduzido na Europa e se estendeu por todo o mundo, designando toda argila bruta que contém pelo menos 50% de esmectita, especialmente a montmorillonita (BERGAYA et al., 2014; NDLOVU et al., 2014), podendo ainda ser constituída de outros argilominerais como saponita, beidelita, nontronita, hectorita, volkonskoita, sauconita e ainda quartzo, calcita, feldspato, mica e ilita (CHOO e BAI, 2016). Existem poucos tipos de bentonita que são nomeadas com base no cátion trocável dominante. Se o cátion trocável for sódio, por exemplo, o sólido é denominado de bentonita sódica, existem também a bentonita cálcica, bentonita potássica, etc. Há diversos depósitos desses

sólidos no mundo, podendo variar a ocorrência destes em função de fatores geográficos, sendo a bentonita sódica o mais raro de se encontrar (NONES et al, 2015).

A montmorillonita é um aluminossilicato constituído por duas folhas tetraédricas coordenadas com átomos de silício e uma folha octaédrica coordenada com átomos de alumínio (WU et al., 2009). HOFMANN e colaboradores (1933) deduziram a estrutura da montmorillonita em camada (Figura 1.1), baseada na semelhança da estrutura da pirofilita, diferenciando apenas na carga e no empilhamento das camadas. A estrutura proposta possui meia fórmula estrutural $(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2M_y.nH_2O$, M_y são os cátions hidratados como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} presentes na região interlamelar e ainda íons de ferro podem ocupar os sítios octaédricos (THEND, 2012). A montmorillonita apresenta uma deficiência de carga negativa que varia entre 0,2 e 0,6, compensada pela presença de cátions interlamelares tais como íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , etc (BERGAYA e LAGALY, 2013).

A Figura 1.1 mostra uma ilustração da estrutura da montmorillonita em que se observa a substituição isomórfica nos sítios octaédricos e a presença de cátions trocáveis hidratados no espaço interlamelar. Já o espaçamento basal (d) no plano (001) varia conforme a umidade relativa, sendo que em condição anidra, o espaçamento basal seria aproximadamente 0,95 nm (THEND, 2012).

Figura 1.1 - A estrutura lamelar da montmorillonita.



Fonte: THEND (2012).

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 0,42 a 0,45 nm. Desta forma, o espaçamento basal da montmorillonita sódica é cerca de 1,2 nm e da montmorillonita cálcica é 1,42 a 1,45 nm (SHAMSUDDIN, 2014).

O teor do cátion trocável ou capacidade de troca catiônica (CTC) é expresso em centimoles por kilograma (cmol(+)/Kg) do cátion de argilomineral, que varia na faixa de 80-130 cmol(+)/Kg em montmorillonitas sódicas e na faixa de 40-70 cmol(+)/Kg em montmorillonitas cálcicas (BERGAYA E LAGALY, 2013).

Devido às suas propriedades específicas tais como elevada capacidade de troca catiônica (CTC), adsorção, área específica elevada e inchamento, a maioria desses sólidos pode ser amplamente utilizada em várias aplicações industriais, tais como fundições, em poços de perfuração de petróleo, engenharia civil, catálise, remoção de contaminantes ambientais (NOGUEIRA et al., 2009; WU et al., 2009; XIA, 2010; PINTO et al., 2014; TIRELI et al., 2014) e na adsorção de íons metálicos como Zr^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} (IJAGBEMI et al., 2010; WU et al., 2011a). As propriedades de adsorção desse sólido natural podem ser aprimoradas, através da intercalação de compostos orgânicos ou organometálicos no espaço interlamelar ou pelo tratamento ácido (WU et al., 2009).

1.2.2 Irradiação de micro-ondas

O aquecimento via micro-ondas pode ser utilizado em sínteses orgânicas e inorgânicas, e dentro desta na modificação de argilominerais, substituindo o método convencional (DAMARDJI, 2009). Desta forma uma breve revisão sobre as micro-ondas e seu uso em síntese será apresentada.

No espectro eletromagnético, a região da radiação de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e rádio (LIDSTROM et al., 2001). As micro-ondas são ondas eletromagnéticas associadas aos campos elétricos e magnéticos na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz e comprimento de onda entre 1 mm e 1 m (VICENTE et al., 2010; ZHU e CHEN, 2014). A frequência comumente utilizada no aquecimento é 2,45 GHz (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

1.2.2.1 Materiais dielétricos

Os materiais que absorvem a radiação de micro-ondas são materiais dielétricos. No aquecimento dielétrico, a radiação passa através das paredes do recipiente e aquece apenas os reagentes e não o próprio recipiente da reação. Com isso, o aumento da temperatura é uniforme em toda a amostra, levando à obtenção de menos subprodutos. (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010). A interação dos materiais dielétricos provoca o aquecimento dielétrico, pois os dipolos elétricos dos compostos respondem ao campo elétrico das micro-ondas e a dinâmica da reorientação desses dipolos é de suma importância para o entendimento do aquecimento via micro-ondas (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010; BUTTRESS et al., 2015).

Os materiais possuem diferentes capacidades para gerar energia térmica através da irradiação de micro-ondas, a capacidade de absorver energia de micro-ondas e converter em calor pode ser expressa através da tangente de perda (Equação 1.1).

$$\text{tang}\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1.1)$$

Em que ε' corresponde a constante dielétrica ou permissividade relativa, e expressa à capacidade do material dielétrico de armazenar a energia eletromagnética; ε'' é o fator de perda e quantifica a eficiência com a qual a energia absorvida é convertida em calor, fornecendo um parâmetro para comparar a capacidade de diferentes materiais em conseguir converter a energia de micro-ondas em energia térmica (ZHU e CHEN, 2014; BUTTRESS et al., 2015). A Tabela 1.1 apresenta as tangentes de perda de algumas substâncias (LI et al., 2006^{a,b}; ZHU e CHEN, 2014).

Pelos dados da Tabela 1.1, os compostos polares, como glicerol e a água possuem tangente de perda superior ao ar e teflon, e assim conseguem converter energia eletromagnética em térmica, enquanto o teflon é um material transparente e não sofre aquecimento via micro-ondas. (LI et al., 2006^{a,b}).

Tabela 1.1 - Tangente de perda (tang δ) de algumas substâncias.

Substância	Frequência (GHz)	Tangente de perda
Ar	2,45	0
Glicerol	2,45	0,54
Etilenoglicol	2,45	1,350
Teflon	10	0,0004
Água destilada	2,45	0,123
Etanol	2,45	0,941
Metanol	2,45	0,659
Acetona	2,45	0,054
Ácido acético	2,45	0,174

A escolha dos solventes utilizados nas sínteses de materiais por micro-ondas é, portanto, fundamental para o desempenho da reação. A polaridade e a temperatura do solvente garantem, em grande parte, o sucesso da síntese, quanto mais polar for o solvente, maior será a capacidade de aquecimento, conduzindo a uma reação mais rápida em temperaturas mais elevadas (ZHU e CHEN, 2014).

Os solventes são classificados de acordo com seu valor de tangente de perda em: alto com tangente de perda (tang δ) superior a 0,5, médio com tang δ entre 0,1 a 0,5 e baixo com tang δ inferior a 0,1. Com relação à temperatura do solvente, o etanol, por exemplo, é um bom material dielétrico à temperatura ambiente com tan δ de 0,941, mas a 100°C a tan δ cai para 0,270. Isso ocorre devido à diminuição da viscosidade, fato este que acontece com a maioria dos solventes orgânicos enquanto o inverso ocorre em líquidos iônicos (ZHU e CHEN, 2014). Em síntese inorgânica, a mistura de solventes pode ser utilizada variando o volume a fim de controlar a composição química, estrutura e morfologia do material obtido. Como exemplo, tem-se a utilização de solvente apolar misturado com líquido iônico (ZHU e CHEN, 2014), já que os líquidos iônicos são excelentes absorvedores de micro-ondas em temperaturas baixas e especialmente em temperaturas altas.

Os solventes mais utilizados são a água e alguns solventes orgânicos. A água é não tóxica e abundante, mas a desvantagem é a insolubilidade de muitos compostos orgânicos em água, enquanto que a maioria dos solventes orgânicos são altamente tóxicos, inflamáveis e explosivos. Outro tipo de solvente bastante utilizado em síntese inorgânica são os álcoois, pois possuem tangente de perda superior à água e possuem excelentes propriedades dielétricas (ZHU e CHEN, 2014).

A interação dos materiais dielétricos com as micro-ondas pode ser definida por dois parâmetros, tais como: potência absorvida (P) e a profundidade de penetração das micro-ondas (D), esses parâmetros determinam a uniformidade do aquecimento. A potência absorvida (P), descrita como a absorção da irradiação em todo o material é expressa pela Equação 1.2 (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

$$P = \sigma |E|^2 = 2\sigma f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta |E|^2 \quad (1.2)$$

Em que E é o campo elétrico aplicado medido em (V/m), σ é a condutividade (S/m), f é a frequência (GHz), ϵ_0 é a permissividade do espaço livre ($\epsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ' é a constante dielétrica e $\tan \delta$ é a tangente de perda (PILLAI et al., 2013).

A profundidade de penetração D mede a distância da penetração das micro-ondas incidente no material, em centímetros, sendo inversamente proporcional à tangente de perda (CHERBANSKI, 2014; ZHU e CHEN, 2014), dada pela Equação 1.3.

$$D = \left(\frac{\lambda_0}{2\pi} \right) \left(\frac{\sqrt{\epsilon'}}{\epsilon''} \right) \quad (1.3)$$

Em que λ_0 é o comprimento de onda das micro-ondas, λ_0 em 2,45 GHz equivale a 0,122 m.

Em materiais refletores, a penetração da radiação eletromagnética é muito baixa, por isso a penetração de micro-ondas é dada por outra Equação.

$$\delta = 1/\sqrt{\nu \mu \sigma} \quad (1.4)$$

Em que ν é a frequência de micro-ondas, μ é a permeabilidade do espaço livre e σ é a condutividade elétrica (CHERBANSKI, 2014).

As propriedades dielétricas dependem da composição química e do estado físico do material. Uma amostra que contenha impurezas, ou reaja com outros compostos, como metais ou reagentes orgânicos, pode provocar a elevação da perda dielétrica e resultar em maiores taxas de aquecimento. Outros fatores também influenciam nas propriedades dielétricas, tais como defeitos na superfície do material, carga superficial e polarização. Materiais que contêm

elementos altamente polarizáveis ou ligações fracas têm a absorção mais intensa (RAO et al., 1999).

Com relação à interação com micro-ondas, os materiais se classificam em três categorias: refletores de micro-ondas, formados por metais, neste caso as micro-ondas são refletidas, mas não conseguem penetrar, por exemplo, tem-se o bronze, sendo utilizado na produção de guias de micro-ondas; os transparentes a micro-ondas, como o quartzo e teflon, sendo empregados na fabricação de recipientes para realização das reações químicas; e por último tem os materiais que absorvem as micro-ondas, constituindo a mais importante classe de compostos, já que conseguem promover o aquecimento rapidamente (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

O principal benefício da utilização da irradiação de micro-ondas é o aquecimento volumétrico, sendo uma forma de aquecimento bem diferente de outros métodos comumente utilizados, como por exemplo, o aquecimento convencional que possui taxas de aquecimento mais lentas e depende da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura e das correntes convectivas (FORTUNY, 2008, CHERBANSKI, 2014). A Tabela 1.2 traz um resumo das principais diferenças entre os tipos de aquecimento via micro-ondas e o convencional (FORTUNY, 2008).

Tabela 1.2 - Comparação do aquecimento via micro-ondas e convencional.

Parâmetro	Aquecimento via micro-ondas	Aquecimento convencional
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial

Algumas desvantagens no uso de reatores de micro-ondas podem ser enumeradas. O controle da temperatura é bastante complicado e pode acarretar no efeito de sobreaquecimento. Outra desvantagem está relacionada com a direção da irradiação, como a direção é de dentro para fora da amostra, o aquecimento torna-se fraco na superfície do material (LIDSTROM et al., 2001). Outro problema é o volume e geometria do reator, pois o uso de volumes maiores ou menores do que aquele especificado pelo fabricante pode causar

prejuízos à reação (LIDSTROM et al., 2001), mas a maior limitação está relacionada com a reprodutibilidade do produto da reação, pois os laboratórios possuem reatores em escala de mililitros e o grande desafio é chegar a reatores que operem em escala industrial (ZHU e CHEN, 2014).

1.2.2.2 Mecanismos principais da interação das micro-ondas com a matéria

Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em energia térmica: a rotação de dipolo e a condução iônica. A rotação de dipolo relaciona-se com a interação das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico (RIAZ e ASHRAF, 2011). A irradiação de micro-ondas induz partículas carregadas a migrarem ou girarem, o que resulta na polarização de moléculas polares (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2011).

Quando o campo elétrico é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo. Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior, dissipando a energia absorvida na forma de energia térmica (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2011).

Em líquidos, o alinhamento é instantâneo, sendo que o campo elétrico aplicado varia com a frequência e com a viscosidade do líquido. Em baixa frequência, a molécula irá girar em fase com o campo aplicado, mas o alinhamento dessas moléculas é pequeno e não há rompimento das forças intermoleculares. Em alta frequência de irradiação, os dipolos não têm tempo para responder ao campo oscilante e não giram, já que não há movimento induzido entre as moléculas, assim como não ocorre nenhuma transferência de energia, não tem aquecimento (LIDSTROM et al., 2001).

A maioria dos argilominerais sofre aquecimento via micro-ondas, devido à presença de água intercalada na estrutura do material, pois a absorção de micro-ondas promove a excitação rotacional de moléculas de água, e conseqüentemente a energia dissipada é convertida em calor (HUO et al., 2012).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, a qual a energia térmica é gerada através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético (SANSEVERINO, 2002). É importante frisar que este mecanismo promove uma interação muito mais forte do que o mecanismo dipolar com

relação à geração de calor, resultando em aquecimento com taxas mais elevadas (LIDSTROM et al., 2001).

1.2.3. Reações de modificação orgânica da bentonita

O tratamento químico pode modificar a estrutura, textura e outras propriedades da bentonita. Com base no tipo de tratamento empregado, as bentonitas são classificadas em bentonita natural, bentonita ativada (tratamento com base ou ácido) e bentonita orgânica (organobentonitas) que envolve reações de intercalação, silanização e troca iônica dos cátions interlamelares por organocátions. Nesta revisão, será dada ênfase aos processos de modificações orgânicas para síntese de organobentonita, por ser o foco deste trabalho.

1.2.3.1 Reação de intercalação

A intercalação envolve a inserção reversível de espécies convidadas (hóspedes), como moléculas, átomos ou íons em uma rede cristalina bidimensional (hospedeiro) formando novos materiais a partir do precursor hospedeiro (BENEŠ et al., 2012). Este tipo de reação pode originar compostos multifuncionais em que as propriedades físico-químicas tanto da matriz hospedeira como da espécie convidada podem ser alteradas. Quando a espécie convidada é um composto orgânico e o hospedeiro é uma matriz inorgânica lamelar originam-se os híbridos inorgânico-orgânicos (FERNANDES et al., 2014; ALEMÁN et al., 2007). Neste sentido propriedades térmicas, elétricas, catalíticas, condutoras, mecânicas, adsorptivas, entre outras, podem ser controladas. Outro aspecto é que os compostos intercalados podem sofrer processos de delaminação e esfoliação da matriz resultando em espécies com novas propriedades físico-químicas como as citadas anteriormente (FONSECA et al., 2006).

A esfoliação pode ser realizada por tratamento térmico e químico. Quando estes materiais sofrem aquecimento em altas temperaturas durante pouco tempo a água presente nas camadas é rapidamente convertida em vapor, conseqüentemente o material fica muito poroso. A esfoliação causa expansão vinte ou trinta vezes do seu tamanho original. A dimensão da esfoliação vai depender dos produtos químicos, tempo e temperatura utilizada na reação (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2011).

A diferença entre um material lamelar intercalado e esfoliado é o fato da intercalação introduzir compostos orgânicos no espaço interlamelar, e a esfoliação resultar na separação

das camadas do silicato. Caso as camadas sejam regularmente intercaladas por esses compostos, os nanocompósitos são chamados de ‘intercalado’. No entanto, se as camadas do argilomineral são dispersas de modo irregular após interação com esses compostos, os nanocompósitos são chamados de ‘delaminados’ ou ‘esfoliados’. Os sólidos esfoliados encontram uso na construção civil, agricultura, horticultura, adsorventes, indústria, entre outras (HITZKY e MEERBEEK, 2006; MARCOS e RODRÍGUEZ, 2011).

As reações de intercalação em filossilicatos têm sido aplicadas utilizando espécies convidadas como organocátions, amins alifáticas e aromáticas, fármacos, aminoácidos, proteínas, complexos, porfirinas e (bio) polímeros (GANGULY et al., 2011; MA et al., 2019; ERVITHAYASUPORN et al., 2019).

Uma maior eficácia na obtenção de nanomateriais pode ser obtida pelo uso da irradiação de micro-ondas, a energia é absorvida principalmente pelas moléculas de água presente na estrutura do argilomineral, gerando o aquecimento e promovendo a rápida entrada de polímero dentro do espaço interlamelar (HITZKY e MEERBEEK, 2006).

BALDASSARI et al. (2006) foram os primeiros a preparar compostos de intercalação com argilomineral em micro-ondas através da interação de sais quaternários de amônio (brometo de deciltrimetilamônio, brometo de dodeciltrimetilamônio, brometo de tetradeciltrimetilamônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio, cloreto de octadeciltrimetilamônio e brometo de didecil-dimetilamônio) com montmorillonita e mica. Na síntese, 100 mg do sólido foram tratado em um micro-ondas com os sais de amônio, operando a 2,45 GHz, 300 W de 5 a 360 min a 60 °C. No método convencional, as mesmas preparações foram reproduzidas em condições similares. Verificou-se que a reação de montmorillonita sódica durante 5 min em ambos os métodos apresentou intercalação completa, enquanto em 30 min não houve diferenças significativas na estrutura do material comparado com o tempo de 5 min. A obtenção de mica modificada também com sais de amônio via micro-ondas apresentaram intercalação completa, mas no método convencional houve intercalação parcial na maioria dos materiais modificados, mostrando assim, a eficácia do método de micro-ondas utilizando estes sólidos.

RIAZ e ASHRAF (2011) realizaram experimentos com a montmorillonita envolvendo reação de intercalação de policarbazol, em micro-ondas e pelo método convencional. Na síntese, via micro-ondas 1 g da amostra foi misturado com 0,25 g ou 0,5 g de carbazol a 800 W durante 120 s. Estes materiais também foram obtidos por moagem em um almofariz de

ágata durante 2 min. Observou-se um aumento no espaçamento basal nos nanocompósitos para 0,69 nm para a amostra via micro-ondas e de 0,1 nm e 0,2 nm para as amostras preparadas pelo método mecânico-químico com 0,25 g e 0,5 g de carbazol, respectivamente.

Outros trabalhos envolvendo a intercalação em montmorillonitas via micro-ondas foram realizados e estão resumidos na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Exemplos de estudos sobre a intercalação de moléculas orgânicas em montmorillonitas por micro-ondas.

Amostra	CTC mmol/100 g	Intercalante	Condições	Espaçamento basal (Å)	Referência
Montmorillonita Cálcica	120	Cloreto de cetilpiridínio	20 g do sólido, 700 W, 1 a 10 min.	14,9 - 23,2 (1 min) 14,9-22,3 (10 min)	LI et al. (2006 ^a)
Montmorillonita	91	Hexadeciltrimeti- lamônio	1200 W, agitação por 5 min, 70 °C	12,6 – 19,5	YAPAR (2009)
Montmorillonita	-	Poliácido láctico	2,45 GHz 15 min. 150 °C, 800 W	Esfoliação	SINGLA et al. (2014)
Montmorillonita Sódica	87	Surfactante quaternário de amônio	Agitação por 1h 80 °C	15,1 – 23,1 15,1 – 24,1	LIU et al. (2014)
Bentonita sódica	88	Surfactantes catiônicos C14, C16 e C18	2,45 GHz, 5 min, 50 °C	12 – 18,3 12 – 18,9 12 – 19,8	BRITO et al. (2018)
Montmorillonita	-	Sais quaternários de amônio	450 W, 60 min, 60 °C	12,6 – 22,2	LUO et al. (2019)

Outro tipo de reação que vem sendo realizada em micro-ondas é a reação de troca iônica, que é um tipo de intercalação quando envolve matrizes lamelares. A reação de troca iônica envolve um processo reversível, no qual um íon (cátion ou ânion) presente em uma solução pode ser trocado por outro íon do sólido (BERGAYA et al., 2013; YOSHIKAWA et al., 2017). Os trocadores iônicos podem trocar íons na interface sólido/líquido, podendo ser classificados em trocadores aniônicos e trocadores catiônicos. Em relação aos argilominerais,

cátions com raio muito pequeno, como Mg^{2+} , K^+ e Li^+ , podem ser inseridos na região interlamelar, como consequência, esses argilominerais naturais podem trocar cátions com a solução, e por isso são chamados de trocadores catiônicos, mas a carga da lamela e as condições do tratamento da reação afetam as propriedades físico-químicas dos sólidos lamelares, tais como hidratação e inchamento (BERGAYA et al., 2013). Outro aspecto extremamente relevante é que os processos de troca iônica completos, no geral, são muito lentos com tempos muito superiores há 24 horas. Neste sentido, o uso de micro-ondas pode se tornar uma alternativa interessante (BERGAYA et al., 2006).

Nesta perspectiva, ZEMANOVÁ e colaboradores (2006) realizaram a reação de troca iônica em montmorillonita sódica através do método de micro-ondas, em que a solução de 1 mol L^{-1} de $LiCl$ foi adicionada ao sólido em um recipiente de Teflon e o micro-ondas foi operado a 2,45 GHz durante 30 min a 120 min a 190 °C, 230 °C e 270 °C. As mudanças na carga do sólido foram determinadas pela capacidade de troca catiônica (CTC) com o complexo trietilenotetramina de cobre usando espectroscopia de UV-VIS. Os resultados obtidos mostraram que, em 30 min a 270 °C, a troca de lítio por sódio foi efetivada com sucesso, mas a troca de Li^+ por Na^+ em temperatura elevada provoca a diminuição na capacidade de troca catiônica, hidratação e inchamento.

PILLAI e colaboradores (2013) executam reação de troca iônica em montmorillonita com Ag^+ via micro-ondas e pelo método convencional, em que na síntese via micro-ondas, 500 mg do sólido foram tratadas com 50 mL de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $AgNO_3$, operado a 2,45 GHz, 900 W a 50 °C durante 30 min. O procedimento foi repetido com adição de 10 mL de etilenoglicol. É importante destacar que o método convencional também foi feito nessas condições, mas sob agitação magnética a 60 °C durante 24 h. A análise de microscopia eletrônica de transmissão mostrou a superfície do sólido (método convencional) com aglomerados de Ag com tendência a se agregarem, enquanto que as amostras preparadas por micro-ondas e sem etilenoglicol apresentaram uma distribuição de Ag mais uniforme.

MOTSHEKGA e colaboradores (2013) investigaram a deposição de prata e de óxido de zinco em bentonita, e também a ativação ácida usando micro-ondas. Primeiramente, foi realizada a ativação ácida, em que 20 g de argila reagiram com H_2SO_4 a 3 mol L^{-1} , em forno de micro-ondas a 90 °C durante 20 min com uma potência de 500 W, por fim a suspensão foi lavada e seca a 105 °C por 24 h. Na preparação do compósito argila-Ag, foram adicionados 1,5 g de argila à solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $AgNO_3$, sendo a mistura aquecida sob refluxo em um

micro-ondas operando a 80 °C, por 20 min a 500 W, em seguida a suspensão foi lavada a fim de remover o excesso de íons de prata. Na preparação do compósito argila-Zn, 1,5 g de argila foram misturada com 0,5 g de ZnO, em um micro-ondas a 60 °C, por 20 min a 500 W. Os resultados de DRX e espectroscopia na região do infravermelho mostraram picos característicos e bandas de absorção da prata, respectivamente. Houve um aumento significativo na área específica de 56 m²/g (amostra natural) até 135 m²/g (amostras ativadas), mas para os compósitos a área específica diminuiu, devido à deposição de nanopartículas de Ag e Zn nas camadas da argila, contribuindo para o aumento do tamanho de poros (TOKARSKY et al., 2010; MOTSHEKGA et al., 2013; AMADIO et al., 2017; MISHRA et al., 2017).

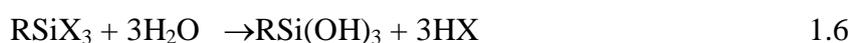
1.2.3.2 Reação de silanização

Outro tipo de organofuncionalização de uma superfície consiste da interação com organossilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical hidrolisável e as hidroxilas (BERGAYA e LAGALY, 2013; HUSKIC et al., 2013; ROMANZINI et al., 2015). A maioria dos organossilanos tem um grupo orgânico substituinte e três grupos substituintes hidrolisáveis ligados ao silício, com fórmula geral R-(CH₂)_n-Si-X₃, em que R é o grupo organofuncional e não hidrolisável e o X é grupo hidrolisável como alcoxi ou halogênio (PLUEDDEMANN, 1991).

A funcionalização de superfície em argilominerais tem atraído muita atenção devido às inúmeras aplicações e também porque envolve uma ligação covalente entre o silano e o sólido permitindo maior imobilização de grupos orgânicos (SU et al., 2012; BERTUOLI, 2014).

Existem dois mecanismos propostos para a reação de silanização em superfícies inorgânicas. O primeiro mecanismo proposto envolve quatro passos.

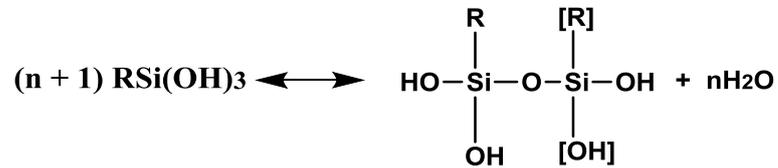
(1) Reação de hidrólise com o grupo X (hidrolisável), havendo a formação de silanol:



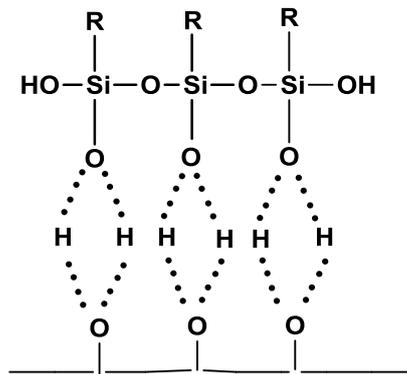
A hidrólise pode ocorrer na superfície ou em solução. A quantidade de água presente no sistema reacional é um fator decisivo nesta etapa, pois grande quantidade de água resultará em polimerização, e com deficiência de água poderá ocorrer a formação de uma monocamada

incompleta do agente sililante (HOWARTER e YOUNGBLOOD, 2006; FONSECA e AIROLDI, 2003).

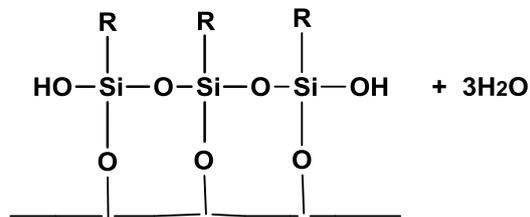
(2) Condensação do organossilano, podendo formar oligômeros:



(3) Formação de ligações de hidrogênio entre os oligômeros e os grupos OH da superfície inorgânica;

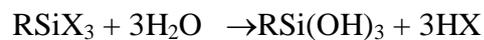


(4) Formação de ligação covalente durante a secagem.

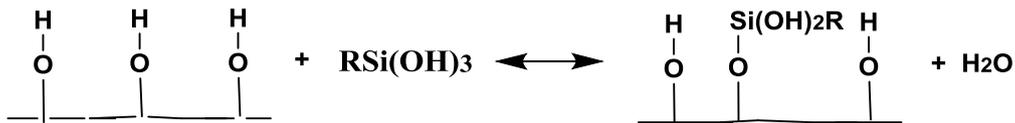


O segundo mecanismo proposto envolve duas etapas:

(1) Reação de hidrólise;



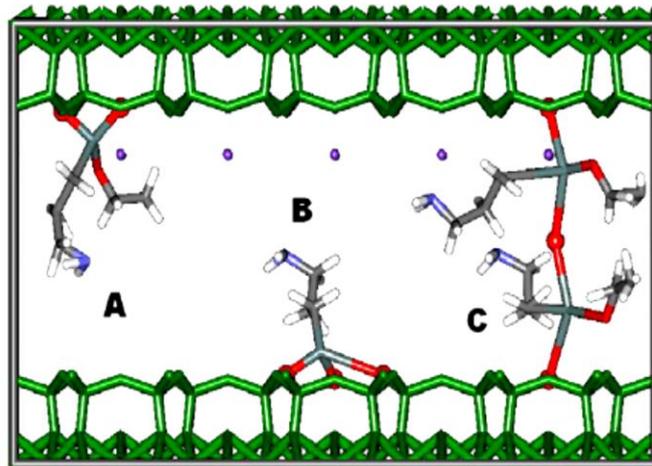
(2) O grupo silanol reage diretamente com o grupo hidroxila presente na superfície do sólido (JOHANSSON et al., 1999).



A silanização em argilominerais pode ocorrer na superfície externa, na região interlamelar e nas bordas das camadas (HE et al., 2013; SILVA et al., 2014), pois os grupos reativos OH se encontram tanto nas extremidades das lamelas como também nos locais que têm defeitos estruturais (Figura 1.2). É importante frisar que quando a reação de silanização ocorre na região interlamelar e nas bordas, origina materiais com espaçamento basal superior ao do material de partida. As bordas formadas por defeitos estruturais (ligações rompidas, substituição isomórfica) são os locais mais reativos para a silanização (PISCITELLI et al., 2010; HE et al., 2013; BERTUOLI, 2014; D'AMICO et al., 2014).

No que refere à como o agente sililante pode se ligar ao argilomineral, diferentes formas de ligação covalente foram sugeridas (PISCITELLI et al. 2010; SHEN et al., 2009) a partir da reação da montmorillonita com 3-aminopropiltrietoxisilano em glicerol a 80 °C ou 130 °C sob refluxo de nitrogênio. Nesse estudo, se mostrou as diferentes possibilidades de interação entre o agente sililante e a matriz inorgânica, sugerindo que essas interações podem ser através de duas ou três ligações covalentes entre silano/superfície do argilomineral, ou ainda através de duas ligações covalentes do silano com as lamelas inferior e superior do argilomineral (Figura 1.2).

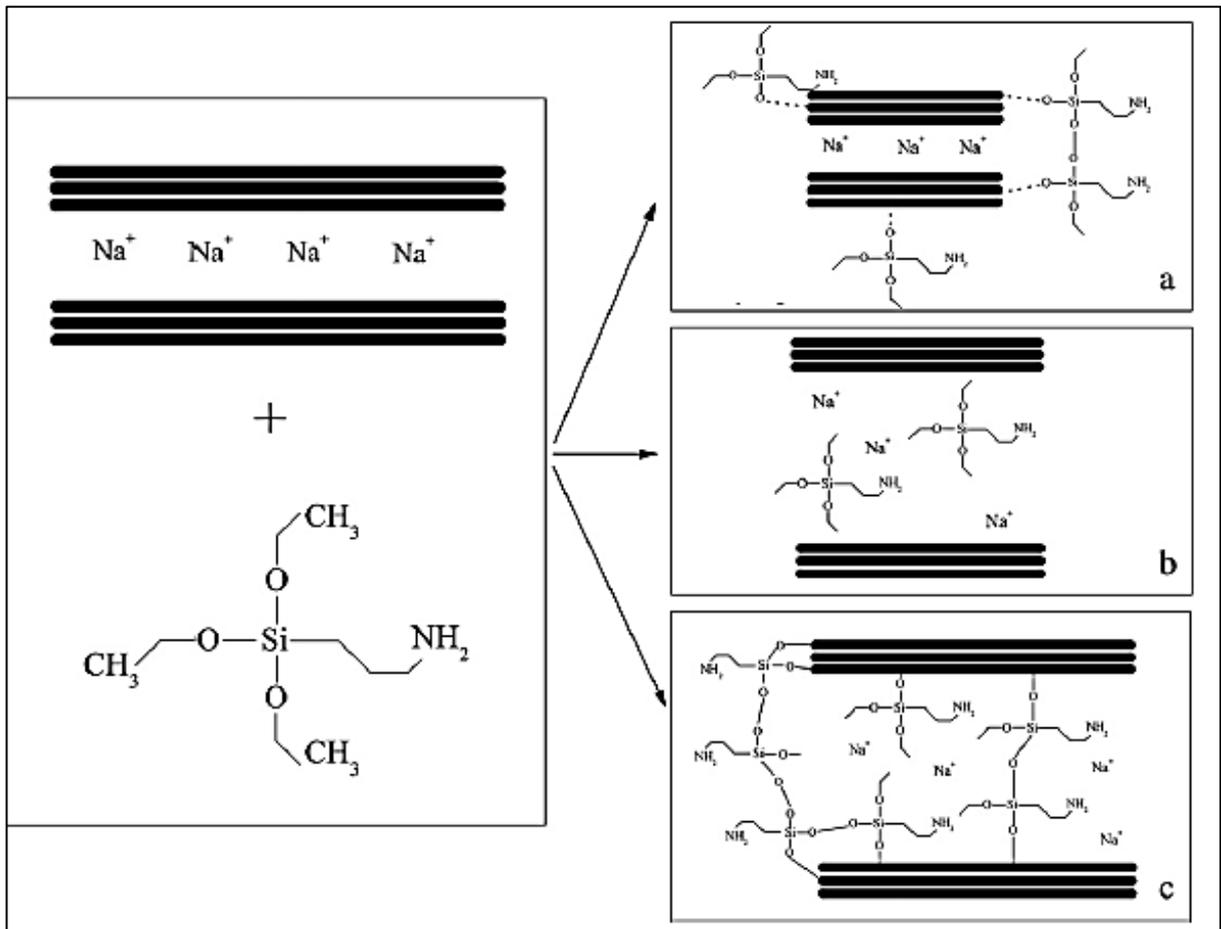
Figura 1.2 - Representação de possíveis ligações covalentes entre o silano e o argilomineral mostrando duas ligações na superfície do argilomineral (forma A), três ligações covalentes na superfície do argilomineral (forma B) e duas ligações covalentes entre as lamelas do argilomineral (forma C).



Fonte: PISCITELLI (2010).

Em outro trabalho (BERTUOLI et al. 2014), a montmorillonita reagiu com 3-aminopropiltriétoxissilano em diferentes solventes (etilenoglicol, tetrahidrofurano e etanol) em três rotas de síntese por 30 min a 25 °C. Os pesquisadores sugeriram que a silanização em argilomineral pode ocorrer através de ligação do agente sililante na superfície do sólido, intercalação do silano na região interlamelar ou intercalação e imobilização na superfície (Figura 1.3).

Figura 1.3 - Possíveis interações entre o argilomineral e o silano mostrando (a) ligação na superfície, (b) intercalado na região interlamelar e (c) intercalado e na superfície.



Fonte: BERTUOLI (2010).

Alguns estudos sobre a obtenção de argilominerais modificados com diversos tipos de silanos através de diferentes métodos de síntese estão listados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Silanização sob aquecimento convencional da montmorillonita em diferentes condições segundo a literatura.

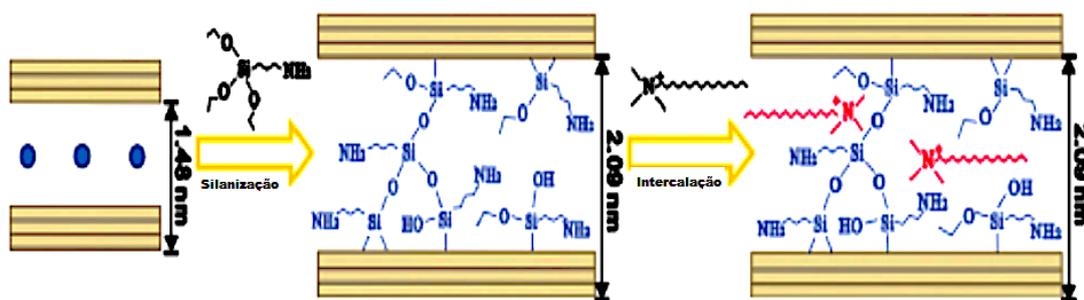
Silano ^a	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	d ₀₀₁ (nm)	Referência
APTES	Etanol/água	80	5	1,18 - 1,77	He et al. (2005)
APTES	Etanol/água	80	8	1,26 - 1,95	Shen et al.(2007)
APTES	Etanol/água	80	8	1,26 - 1,51	Wei et al. (2008)
APTES	Glicerol	80	3	1,17 - 1,66	Piscitelli et al. (2010)
APTES	Etanol/isopropanol/ tolueno/ciclohexano	80	10	1,48 - 1,74 1,48 - 1,67 1,48 - 1,82 1,48 - 1,80	Su et al. (2013)
APTES	Água	50	4 ou 24	1,5 - 2,10	Huskić et al. (2013)
TMCS	Etanol	80	20	1,51 - 1,81	Qin et al. (2014)
APDMES APTES	Água	Ambiente	3	1,14 - 1,43 1,14 - 1,34	Bruce et al. (2014)
TCVS	Acetona	Ambiente	24	1,12 - 3,70 1,12 - 3,84	Sepehri et al. (2014)
MPTMS	Etanol/água	60	24	1,20 – 1,30	Romanzin et al. (2015)
TESPT	Metanol	75	0,5	1,20 – 1,32	
DMCVS	-	70	48	1,27 - 1,84	Ge et al. (2018)
APTMS APTES	Etilenoglicol, tetrahidrofurano, dimetilformamida.	80	24	1,13 – 1,96	Asgari et al. (2018)
VTES MPS	Tolueno, Etanol, glicerol, acetona	80	24	1,47 – 1,26	Kowalczyk et al. (2018)

^aAPTES: 3-aminopropiltriétoxissilano, TMCS: Trimetilclorosilano, TCVS: triclorovinilsilano, DMCVS: metilclorovinilsilano, DMCVS: 3-aminopropildimetiletoxissilano, APTMS: - aminopropiltrimetoxissilano, MPTMS: 3-Mercaptopropil]trimetoxissilano, AEAPTMS: 3-(2-aminoetilamino)propil]triétoxissilano, TESPT: bis[3-(triétoxissilil)propil]tetrasulfeto, VTES: viniltriétoxissilano, MPS: γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano, APTMS: 3-aminopropiltrimetoxissilano

De um lado, a organofuncionalização do argilomineral com o silano origina novos materiais com aplicações para adsorção, liberação controlada de fármacos, entre outros. Por outro lado, a interação com novas espécies pode ser dificultada ou até mesmo não ocorrer dependendo de como o agente sililante se liga com a montmorillonita. Como exemplo, a interação do silano com o argilomineral pode ocorrer nas bordas do sólido e causar um efeito de bloqueio que evita a intercalação do silano na região interlamelar e impede uma possível reação subsequente de moléculas orgânicas de cadeias longas (SU et al., 2012; BERTUOLI, 2014; HE et al., 2014).

O efeito de bloqueio foi proposto por SU e colaboradores (2012), a fim de explicar o comportamento da montmorillonita silanizada e subsequente reação com moléculas orgânicas como brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB (Figura 1.4). Foi observado que o espaçamento basal do argilomineral aumentou de 1,49 nm a 2,09 nm após silanização, mas não teve alteração após intercalação do sal de amônio nas matrizes funcionalizadas.

Figura 1.4 - Ilustração do bloqueio da região interlamelar após a silanização da montmorillonita com aminopropiltrimetoxissilano e subsequente intercalação com sal de alquilamônio.



Fonte: SU (2012).

Os fatores que influenciam na escolha do silano incluem a reatividade das superfícies dos argilominerais, a concentração de grupos hidroxilas presentes na superfície da matriz inorgânica, a presença de bordas quebradas, já que conduz à formação de grupos hidroxilas, mobilidade conformacional imposta pela camada do argilomineral, variação da estrutura e propriedade dos filossilicatos. Para argilominerais não expansíveis como a caulinita, faz-se necessário uma etapa de pré-intercalação com pequenas moléculas polares, para que em seguida seja realizada a reação de silanização (HE et al., 2013).

O sucesso da reação de silanização depende ainda das condições de reação como polaridade do solvente, temperatura, pressão, tempo, entre outros. Por exemplo, a quantidade de silano imobilizada depende muito dos solventes utilizados, embora este ainda seja um efeito pouco investigado na silanização de argilominerais (SU et al., 2013).

Ao verificar o efeito de solventes polares próticos e apolares na silanização da montmorillonita com 3-aminopropiltriétoxissilano, SU e colaboradores (2013) observaram que os materiais silanizados obtidos com solventes apolares apresentaram maior imobilização do silano e maior condensação entre as moléculas do silano, comparado com os solventes próticos, os quais possuem alta constante dielétrica. Com relação à propriedade de inchamento, os sólidos silanizados obtidos a partir de solventes apolares apresentam menor capacidade de inchamento, devido ao efeito de bloqueio causado pela formação de oligômeros do silano.

A relação entre o silano e a polaridade do solvente está relacionada com a solvatação e propriedades dielétricas dos solventes. Os dipolos das moléculas polares do solvente prótico podem solvatar os grupos silanóis presentes na estrutura do sólido. Para os compostos apolares, como não há solvatação, o silano consegue se ligar com maior facilidade (SU et al., 2013).

Os solventes com energia de superfície igual ou inferior ao argilomineral podem ser facilmente dispersos na superfície do argilomineral, permitindo a imobilização do silano (HE et al., 2013). O tolueno é o solvente mais comumente utilizado em silanização anidra, mas várias reações foram feitas com solventes polares como etanol. As interações de siloxano com etanol são mais fortes do que aquelas com tolueno (apolar) e, portanto, menos moléculas de silano são difundidas para o espaço interlamelar do argilomineral (HE et al., 2013).

Outro fator que governa a reação da silanização é a constante dielétrica do solvente utilizado. No caso, se o silano for o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e solvente com constante dielétrica alta, ocorrerá a ligação de hidrogênio entre as moléculas de solvente e os grupos amina do agente sililante. Quanto maior a constante dielétrica mais forte a ligação de hidrogênio. Assim a mobilidade do silano dependerá da força destas ligações, pois ligações fortes impedirão que os silanos se aproximem dos silanóis presentes no argilomineral. Os solventes apolares possuem baixa constante dielétrica o que facilita a intercalação, hidrólise e condensação do agente sililante, resultando na formação de oligômeros de silanos imobilizados na região interlamelar (SU et al., 2013).

É importante destacar que a reação de bentonitas com aminossilanos sob ação de micro-ondas está sendo realizada pela primeira vez nesse trabalho. No entanto, há trabalhos envolvendo a reação de silanização de outros sólidos por micro-ondas.

GARCÍA et al (2010) realizaram um estudo comparativo envolvendo os métodos convencional e micro-ondas na obtenção de sílicas silanizadas com os silanos metiltrimetoxissilano (MTMS), octiltrimetoxissilano (OTMS) e octadeciltrimetoxissilano (ODTMS), onde 3 g de sílica reagiram sob agitação mecânica e refluxo com 200 mL de tolueno por 30 min, em seguida foram adicionados o agente sililante e ácido tolueno sulfônico (PTSA) em 120, 240 e 360 min. Em micro-ondas foram colocadas em contato 0,3 g de sílica com 20 mL de tolueno, o agente sililante, operando com potência da irradiação de 250 W em intervalos de tempo de 15, 60 e 120 min a 130 °C. Comparando com o método convencional, o estudo mostrou que a irradiação de micro-ondas provocou um aumento na quantidade de silano imobilizado na sílica, principalmente, utilizando o MTMS. Além disso, os resultados de RMN de ^{29}Si dos sólidos silanizados exibiram sinais que foram atribuídos a T^1 , T^2 e T^3 para os dois métodos de obtenção, sendo que o sinal T^3 apresentou maior intensidade nas amostras obtidas por micro-ondas, indicando um grau maior de condensação.

1.2.4 Aplicações de bentonitas

Em torno de 90% da produção mundial de bentonita se concentra em 22 países, que são Armênia, Austrália, Azerbaijão, Belarus, Bulgária, República Tcheca, Alemanha, Grécia, Itália, Japão, Cazaquistão, Quirguistão, México, Moldova, Rússia, África do Sul, Tajiquistão, Turquia, Turquemenistão, Ucrânia, EUA e Uzbequistão (NONES et al., 2015). As bentonitas são utilizadas nas indústrias em mais de 40 aplicações, tendo como exemplo a adsorção de contaminantes, cosméticos para desintoxicação, descontaminação e propriedades hidratantes (GONG et al., 2016).

O uso industrial da bentonita (Tabela 1.5) depende de muitos parâmetros como cor, propriedades reológicas e inchamento. Estes fatores estão relacionados à estrutura, carga da lamela, cátions trocáveis, parâmetros morfológicos (tamanho e forma) e composição mineralógica. O uso industrial vai depender ainda se a amostra contém montmorillonita sódica ou cálcica (KAUFHOLD et al., 2002; HARVEY e LAGALY, 2013; NONES et al, 2015).

Tabela 1.5 - Usos da bentonita em diferentes segmentos.

Setor	Usos	Ativação
Agricultura/horticultura	Melhoria do solo, compostagem, adsorção de micotoxinas.	b, s o
Indústria química	- Produção de enxofre;	b, a
	- Refino;	b, a
	- Descoloração;	b, a
	- Extração de betume;	b, a
	- Catálise;	b, a, s
	- Carregador de pesticidas;	b, a, s, o
	- Agentes de desidratação;	b, a, s
	- Adsorventes de materiais radioativos.	b, a, s, o
Limpeza industrial	- Regeneração de fluidos orgânicos;	a
	- Aditivos para lavagem e limpeza de agentes e produção de sabão;	b, s
Tecnologia voltada para o meio-ambiente	- Floresta e conservação da água: extinção de incêndio e adsorção de óleo em água;	b, a
	- Criação de animais, tratamento de estrume e areia higiênica de gato;	b, s
	- Purificação de água residual;	b, s, a
	- Tratamento de esgoto;	b, a
	- Barreiras.	b, s
Indústria alimentícia	- Refino, descoloração e estabilização de óleos e gorduras de origem vegetal e animal e nutrição animal.	b, a
	- Refinação de vinho, sucos, estabilização de cerveja, purificação de suco e xarope.	b, a, s
Indústria: óleo mineral	- Refino, descoloração, purificação e estabilização de óleos minerais, gorduras, ceras e parafinas.	b, a
Fabricação de papel	- Pigmento e cor para papel de cópia sem carbono;	a
	- Adsorção das impurezas em água;	b, a, s
	- Extração de tinta e na reciclagem de papéis.	b, a, s
Cosméticos e produtos farmacêuticos	- Pós, comprimidos, portador de droga, controle de odor, absorção de líquidos.	b, a, s, o

b: bentonita bruta; a: bentonita ativada com ácido; s: bentonita sódica ativada; o: organobentonita. (HARVEY e LAGALY, 2013).

As organobentonitas podem ser aplicadas como fluidos de perfuração de petróleo, adsorventes, adesivos, cosméticos, aditivo alimentar, medicina; quantidades menores são utilizadas em tintas, usos farmacêuticos, lubrificantes, como aditivos para cimento e argamassa, como catalisadores e suportes catalíticos (HARVEY e LAGALY, 2013; HE et al, 2014).

Uma das aplicações mais recentes é a obtenção de nanocompósitos poliméricos, em que as argilas organofílicas são as mais utilizadas para preparar estes nanocompósitos, sendo sua utilização em torno de 70% do volume utilizado. O uso de argila organofílica com matriz polimérica agrega vantagem como melhora das propriedades mecânica, física, térmica e química do polímero (PAIVA et al., 2008). Os argilominerais por serem reativos, não serem tóxicos e hidrofóbicos quando modificados com biomoléculas como proteínas, enzimas, aminoácidos, peptídeos, entre outros, constitui um material de grande durabilidade e resistência mecânica, sendo aplicados em biotecnologia, medicina, química analítica e indústria farmacêutica (PAIVA et al., 2008).

Segundo JINCHENG et al. (2012), a montmorillonita é um dos argilominerais mais usados na preparação de nanocompósitos poliméricos, porque consegue acomodar facilmente moléculas poliméricas em sua estrutura devido à sua capacidade de expansão lamelar, inchamento, troca catiônica e elevada área de superfície ($700-800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Na indústria farmacêutica, a bentonita é utilizada como excipientes, substância ativa ou agente de dispersão. Esse material tem atraído grande atenção devido a sua capacidade de liberação controlada de fármaco e efeito de desintoxicação. Os argilominerais também são utilizados como princípios ativos em produtos cosméticos, como máscaras faciais por conta de sua alta capacidade de absorção de substâncias como toxinas. Também são aplicados como espessantes em xampus e cremes dentais (NONES et al, 2015). Além disso, este material é usado em cremes, pós ou emulsões e promove um aumento de fibras de colágeno, podendo servir como um mecanismo protetor para pele, já que atuam como uma barreira física contra a radiação UV-Vis (NONES et al, 2015).

A utilização de bentonita vem sendo bastante investigada em aplicações ambientais (Tabela 1.6). Nestas, grandes quantidades são utilizadas em processos de filtração, descoloração e clarificação de óleos e purificação de água (adsorção de metais pesados, corantes, fármacos, herbicidas) (HARVEY e LAGALY, 2013).

Tabela 1.6 - Aplicações ambientais de organobentonitas.

Adsorvente	Adsorbato	Condições	Capacidade Adsorptiva (mg g ⁻¹)	Referência
Bentonita natural e com HDTMA	Anilina	0,062 g, 24 h, pH 7, 25 °C	1,4 7,4	PAROLO et al. (2014)
TMSPMA			7,9	
VTMS			14	
Bentonita (Na/Al)	Amônia	0,5 g, 90 min, pH 7, 30 °C	46,9	SUN et al. (2015)
Bentonita imobilizada com quitosana	Corante vermelho Congo	40 mg, 100 min, pH 7, 25° C	500	HUANG et al. (2016)
Bentonita/fenantrolina	Cu (II)	0.1 g; pH 3; 1h; 25 °C	110	LEÓN et al. (2003)
Bentonita/APTMS	Pb (II)	0,1 g, 5 h, pH 5-6, 25 °C	40,4	ANIRUDHAN et al. (2012)
	Hg (II)		39	
	Cu (II)		34	
Bentonita Verde Lodo calcinada a 500 °C	Ag(I)	0,5 g, 16 h, 25 °C	56	CANTUARIA et al. (2016)
Bentonita modificada com HDTMA	UO ₂ ²⁺	0,03 g, 3 h, pH 10, 25 °C	17	HOUHOUNE et al. (2016)
Bentonita suportada com extrato de chá verde	Cr (VI)	0,025 g, 24 h, pH 5, 25 °C	66,10	SOLIEMANZADEH e FEKRI (2017)

HDTMA: Brometo de hexadeciltrimetilamônio, TMSPMA: 3- (trimetoxissilil) propil metacrilato, VTMS: viniltrimetoxissilano, APTMS: 3-aminopropiltrimetoxissilano.

*Capítulo II – Bentonitas
silanizadas utilizando
aquecimiento por micro-ondas*

2.0 INTRODUÇÃO

A obtenção de materiais funcionais baseados em argilominerais é um desafio antigo (JABER et al. 2002, 2014; JABER e MIEHÉBRENDELÉ, 2008; FERNANDES et al., 2014). Várias rotas diferentes foram propostas para produzir tais materiais híbridos: troca catiônica, síntese e silanização (FERNANDES et al., 2014). A funcionalização de argilominerais é uma rota muito promissora, uma vez que as reações podem ocorrer na superfície, bordas quebradas e no espaço interlamelar (HE et al., 2013). Além disso, abre oportunidades de uso em diferentes campos, como aplicações biomédicas (RUIZ-HITZKY e FERNANDES, 2013), armazenamento de energia (UMMARTYOTIN et al., 2016), suporte catalítico (WEI et al., 2004), sensores químicos (RICHARDSON et al., 2011), materiais relacionados à óptica (MANE e PINNA, 2006), cosméticos (MIHRANYAN et al., 2012), embalagem de alimentos (MAISANABA et al., 2017), adsorventes para poluentes orgânicos e inorgânicos (PARK et al., 2011, 2013; PEREIRA et al., 2013, 2017; TANGARAJ et al., 2017; EL ADRAA et al., 2017) ou fluidos de perfuração à base de óleo (ZHUANG et al., 2017).

Conforme apresentada anteriormente, a montmorillonita (Mt) é um argilomineral 2:1, composto de uma folha de octaedro de alumínio impressada entre duas folhas de tetraedro de silício. Ocorrendo uma substituição isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} e Fe^{2+} na folha octaédrica gerando uma carga global negativa, que é contrabalanceada por cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^+) localizados no espaço interlamelar (BERGAYA et al., 2014). A estrutura carregada negativamente da Mt permite uma interação mais forte com corantes catiônicos em contraste com os corantes aniônicos (SILVA et al., 2012).

A modificação química de argilomineral pode ser uma estratégia para produzir novos materiais com melhor reatividade para espécies orgânicas aniônicas (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; JABER et al., 2002, 2003, 2005, 2008). Com este objetivo, a silanização de argilominerais pode ser usada como uma rota eficaz para modificar a afinidade química da superfície (HE et al., 2013; D'AMICO et al., 2014). Portanto, a silanização se destaca por possibilitar a interação covalente de espécies orgânicas de diferentes funcionalidades na superfície e/ou na região interlamelar na matriz inorgânica (JABER et al., 2002; FONSECA et al., 1999, 2000, 2004). Os sólidos silanizados são adsorventes úteis devido à sua eficiência na remoção de poluentes como corantes e cátions inorgânicos da solução (MELO JR et al., 2014; QUIN et al., 2014; SANTOS et al., 2016).

A reação de silanização é normalmente realizada com aquecimento convencional. Trabalhos anteriores relatam a silanização com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) com aquecimento convencional de 80 e 130 °C durante 30 min, utilizando glicerol como solvente (SHANMUGHARAJ et al., 2006). Os sólidos silanizados apresentaram 0,4 e 0,6 mmol g⁻¹ de grupos imobilizados. Segundo SHANMUGHARAJ e colaboradores (2006), o uso de solventes com energia superficial alta reduz a interação entre aminosilanos e as bordas das partículas de argilomineral como resultado dos baixos fenômenos de umidificação. Assim sendo, as moléculas de silano podem se difundir e reagir de forma mais eficiente no espaço interlamelar do material.

A síntese de compostos orgânicos e inorgânicos assistida por micro-ondas (MO) tem sido investigada na última década (LIDSTRÖM et al., 2001; BALDASSARI et al., 2006; YAPAR, 2009; GARCÍA et al., 2010; PASQUA et al., 2013; MOURA et al., 2014; ZHU e CHEN, 2014; FARIAS et al., 2015; HOOGENBOOM et al., 2016; AFRASIABI et al., 2015). A funcionalização de alguns substratos como sílica sob irradiação de micro-ondas também tem sido descrita na literatura (ZHU e CHEN, 2014). Nanopartículas de sílica reagiram com alquiltrimetoxissilanos em micro-ondas e em aquecimento convencional sob atmosfera anidra (GARCÍA et al., 2010; PASQUA et al., 2013). Um aumento da taxa de reação e o número de moléculas imobilizadas usando irradiação MO foram observados. Esse efeito foi atribuído à autocondensação acelerada de alcoxissilanos na presença de micro-ondas (PASQUA et al., 2013).

Vários parâmetros influenciam a silanização de argilominerais: temperatura, tempo, a natureza do solvente e do silano, e o tratamento da superfície antes da silanização (HE et al., 2013). A escolha do solvente parece ser fundamental. De fato, na presença de um solvente polar, a capacidade de aquecimento aumentou levando à maior eficiência das reações de silanização (HE et al., 2013). Por exemplo, a silanização de montmorillonita com 3-aminopropiltriétoxissilano em diferentes solventes (etilenoglicol, tetraidrofurano e etanol) foi relatado (BERTUOLI et al., 2014). Embora algumas pesquisas tenham demonstrado que a quantidade de silano imobilizado é influenciada pela natureza do solvente, poucos estudos sobre esse aspecto sobre a silanização de argilominerais foram realizados (SU et al., 2013).

Neste trabalho, está sendo descrita, pela primeira vez, a silanização da bentonita sob irradiação de micro-ondas. Neste capítulo, os resultados e discussão serão abordados a

silanização da bentonita com aminopropiltrimetoxissilano preparadas sem solvente pelo método de micro-ondas (variando o tempo de síntese) e com solventes polares e apolares.

2.1 OBJETIVOS

- Obter materiais híbridos de bentonitas mediante reações com 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) em três tempos de reação (5, 15 e 30 min) com uso de micro-ondas a 323 K;
- Preparar bentonitas modificadas mediante reações com APTMS em micro-ondas utilizando solventes com diferentes polaridades (hexano, tolueno, etanol, álcool isopropílico e etilenoglicol);
- Caracterizar os materiais precursores e modificados pelas técnicas de análise química, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN); difração de raios X (DRX); espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN ^{29}Si), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica.

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Reagentes e solventes

A bentonita de origem argentina com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88,2 cmol (+) Kg^{-1} foi cedida pela Bentonisa do Nordeste S.A (Boa Vista, Paraíba - Brasil).

Para silanização foi utilizado 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) da Sigma-Aldrich com pureza de 97%. Os seguintes solventes foram utilizados sem purificação prévia:

- Hexano (Vetec, 99%);
- Tolueno (Vetec, 99%);
- Álcool etílico (Vetec, 99%);
- Álcool isopropílico (Vetec, 0,8%);
- Etilenoglicol (Tedia, 99%).

2.2.2. Remoção de quartzo

A remoção do quartzo foi realizada pelo método de sifonamento em que inicialmente, cerca de 20 g de bentonita foi suspensa em água destilada e mantida sob agitação a 200 rpm por 30 min a temperatura ambiente (BERGAYA e LAGALY, 2013). Em seguida, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm separando o sólido em duas frações, em que a parte superior contendo a bentonita foi retirada e a parte inferior mais densa contendo quartzo foi descartada. Por fim a amostra foi seca a 333 K por 12 h, macerada e peneirada em peneira 200 mesh e seguiu para as caracterizações iniciais por difratometria de raios X e fluorescência de raios X para determinação da composição química.

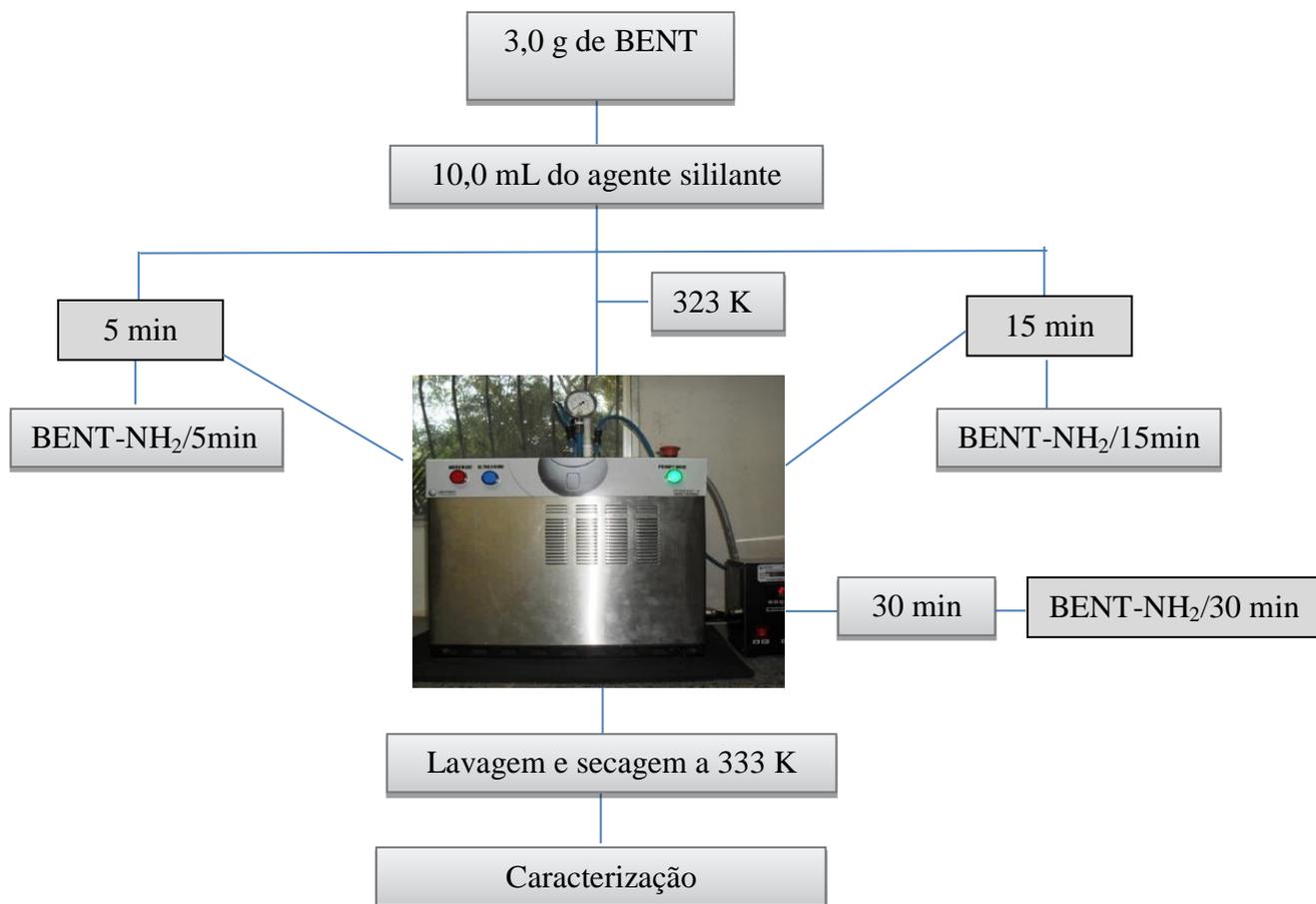
2.2.3. Determinação da capacidade de troca de catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica foi realizada pelo método relatado por CHOO e BAI (2016); utilizando acetato de amônio ($C_2H_3O_2NH_4$) a pH 7,0. Inicialmente, 3,0 g de amostra de bentonita foram suspensos em 250,0 mL de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $C_2H_3O_2NH_4$ e agitados durante 24 h. Este procedimento foi repetido mais duas vezes e finalmente o sólido foi lavado várias vezes com água deionizada e seco a 313 K. A bentonita saturada com amônio foi submetida à análise elementar de CHN, a qual foi realizada em um instrumento de Perkin Elmer, modelo PE 2400.

2.2.4. Influência do tempo na modificação da bentonita com os silanos

Para silanização, 3,0 g de BENT reagiram com 10,0 mL do agente sililante. A suspensão passou por aquecimento via micro-ondas (RMW-1, INOVA) em um reator da IS-TEC Modelo RMW-1 Hidrothermal a 323 K operando com tempos de 5, 15 e 30 min numa potencia de 1200 W. Depois, o reator foi resfriado e em seguida a amostra foi retirada, sendo o produto lavado com etanol e seco por 24 h a 333 K. Os sólidos obtidos foram denominados de BENT-NH₂/5min, BENT-NH₂/15min e BENT-NH₂/30min. As condições estão resumidas na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Resumo do método utilizado na obtenção dos sólidos silanizados.



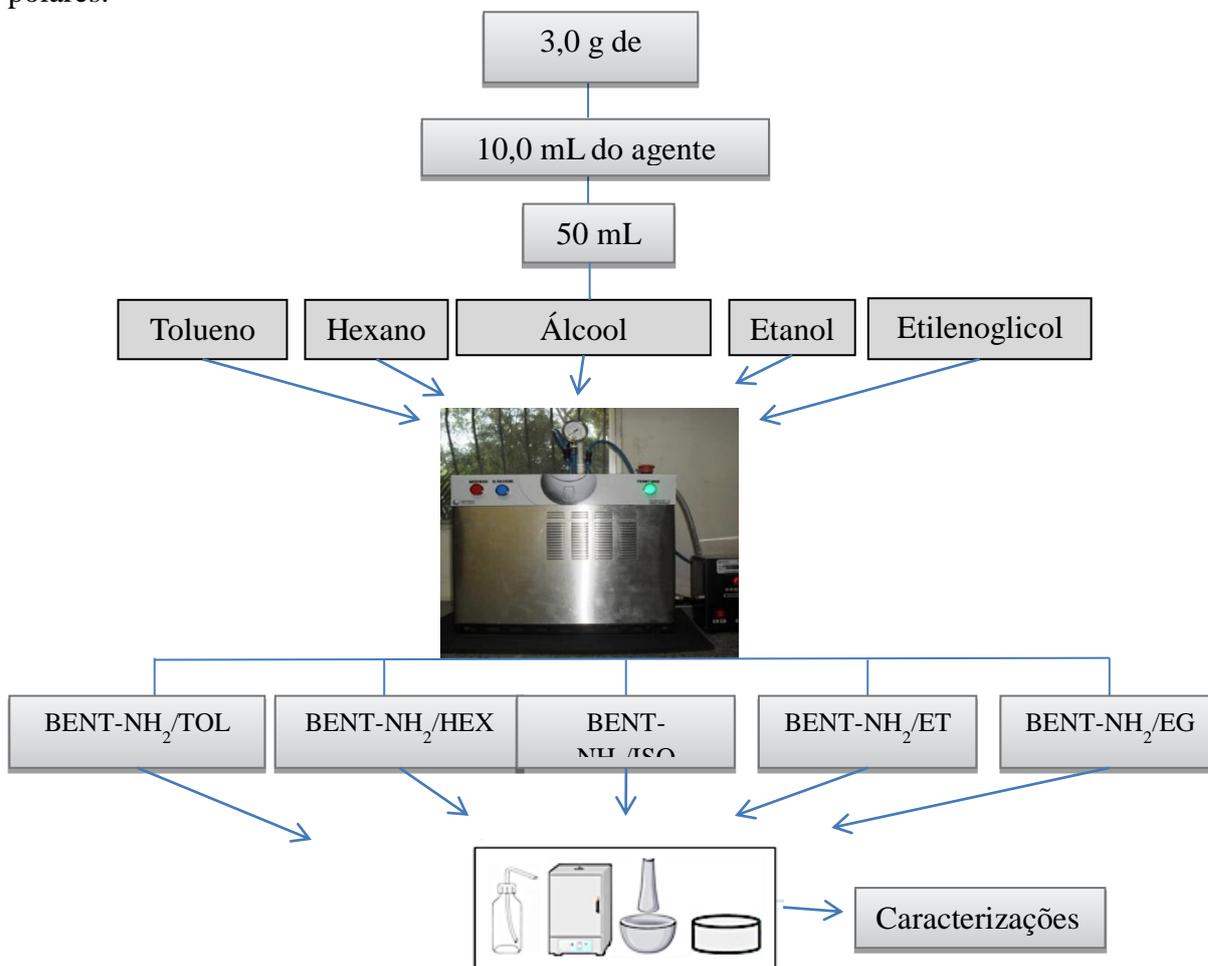
Fonte: Dados da pesquisa (2019).

2.2.5. Influência do solvente na modificação da bentonita com os silanos

Para verificar a influência do solvente na silanização, os solventes de baixa e alta polaridade foram selecionados para silanização em que se utilizou etanol (ET), álcool isopropílico (ISO), hexano (HEX), tolueno (TOL) e etilenoglicol (EG). A reação foi feita em duplicata partindo de uma amostra de 3,0 g de BENT que foi suspensa em 50,0 mL do solvente. Em seguida, 10,0 mL do agente sililante foram transferidos ao copo reacional com auxílio de uma seringa. A suspensão passou por aquecimento via micro-ondas (RMW-1, INOVA) a 323 K por 5 min. As etapas posteriores seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente, conforme esquema da Figura 2.2.

Uma reação controle foi realizada visando verificar a interação solvente/bentonita. Desta forma, as amostras modificadas apenas com os solventes foram obtidas em que 3,0 g de bentonita reagiram nas mesmas condições com 50,0 mL de cada solvente. Os sólidos obtidos foram denominados de BENTET, BENTISO, BENTEG, BENTHEX e BENTTOL.

Figura 2.2 - Resumo do método de silanização da bentonita utilizando solventes apolares e polares.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

2.2.6 Técnicas de caracterização

2.2.6.1 Análise elementar

O grau de organofuncionalização após a silanização foi determinado com base na porcentagem de nitrogênio obtida da análise elementar de CHN realizada em um analisador microelemental Perkin-Elmer PE-2400, no Instituto de Química da USP. A quantidade de

grupos orgânicos imobilizados expressos em mmol por grama de sólido silanizado (Q) foi determinada pela equação 2.1.

$$Q = \frac{\%N}{100M} \quad (2.1)$$

Em que %N é o teor de nitrogênio obtido pela análise elementar e M é a massa molar de nitrogênio ($14,01 \text{ g mol}^{-1}$).

2.2.6.2 Difractometria de raios X

As medidas de difração de raios X dos pós foram determinadas em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000 utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) e filtro de níquel. O difratômetro operou com uma diferença de potencial no tubo de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA a temperatura ambiente. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 3,0$ a 50° , a uma velocidade de $0,067^\circ \text{ s}^{-1}$.

A distância entre cada conjunto de planos da rede, d , foi calculada pela equação de Bragg, utilizando os valores de 2θ referentes aos picos mais intensos:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.2)$$

2.2.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro da Shimadzu modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr contendo 1% em massa da amostra, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 30 acumulações.

2.2.6.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido foram obtidos em espectrômetro da Bruker 400 MHz Avance II +, utilizando um rotor de zircônio de 4 mm. As medidas foram realizadas a 59,51 MHz com rotação no ângulo mágico (MAS). Para o desacoplamento de ^{29}Si foi utilizado pulso de $\delta/4$ de 1,8, com um tempo de 60 s e

campo de desacoplamento de 65,7 kHz. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como referência externa.

2.2.6.5 *Análise termogravimétrica*

As análises térmicas foram realizadas usando um instrumento da Shimadzu, modelo DTG-60H, acoplado a uma termobalança. Cerca de 10 mg dos sólidos foram carregados em um cadinho de alumina e aquecido desde a temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de 10°C min⁻¹ em um fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

2.2.6.6 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas na UPMC, Paris VI utilizando um microscópio JEOL100CX, operando a 200 kV. As amostras em forma de pó foram suspensas em etanol, depois depositadas em um porta-amostra e recobertas com uma membrana de carbono ultrafina de 2–3 nm espessura. A avaliação do espaçamento basal foi realizada com o software Image J.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Silanização de bentonita em micro-ondas sem uso de solvente

2.3.1.1. *Composição química*

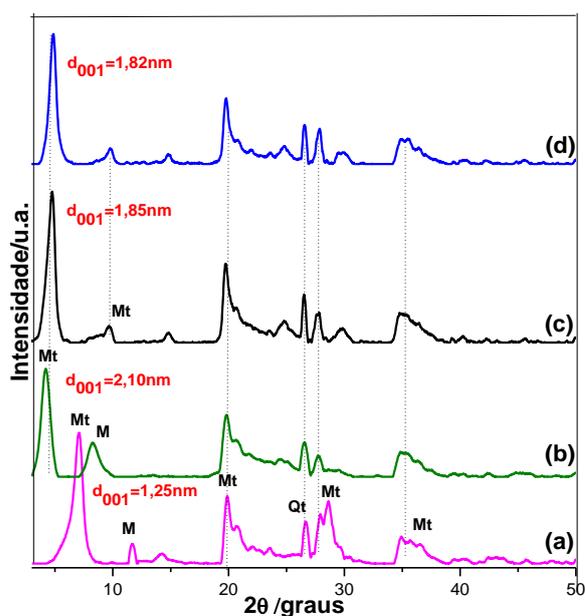
A composição química da bentonita sódica em percentagem em massa foi: SiO₂ (52,98); Al₂O₃ (18,35); Fe₂O₃ (3,96); TiO₂ (0,18); CaO (0,01); MgO (2,47); Na₂O (2,56); K₂O (0,22) e perda de massa de 18,6 % depois do aquecimento a 1223 K.

2.3.1.2 *Difratometria de raios X*

Os padrões de difração de raios X da bentonita natural (Figura 2.3) mostraram diferentes reflexões sendo atribuídas à presença de três das principais fases consistentes: montmorillonita (Mt), muscovita (M) e quartzo (Qt) baseado nas fichas JCPDS 00.029.1498,

00.058.2036 e 01.070.8055, respectivamente. O primeiro pico em 2θ igual a $7,08^\circ$ para a BENT foi indexado à reflexão no plano (001) da montmorillonita equivalente ao espaçamento basal de 1,25 nm, sendo de acordo com o encontrado na literatura (DUANE, M.M. e ROBERT, 1997; HASSANIEN et al., 2010; GATES, 2013; FERNANDES et al., 2014). Os demais picos observados também são característicos da fase montmorillonita, que é a fase majoritária na bentonita.

Figura 2.3 - Difratomogramas de raios X das amostras de (a) bentonita Argentina (BENT) e suas formas modificadas APTMS sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min. M: muscovita; Qt: quartzo; Mt: montmorillonita.



Após a silanização, os espaçamentos basais (d_{001}) aumentaram até atingir 2,1 nm referente à reação de 5 min (Tabela 2.1, ver valores de Δd) indicando a intercalação ou imobilização do APTMS no espaço interlamelar do argilomineral. Para os tempos de 15 e 30 min, o espaçamento basal diminuiu. Esse resultado pode estar associado à saída do silano em tempos reacionais maiores ou diferentes orientações dos grupos orgânicos na região interlamelar.

Estes dados sugeriram que diferentes tipos de acomodação das moléculas do agente sililante ocorreram na região interlamelar. De acordo com Lagaly e Weiss (1970, 1971), baseados em estudos da intercalação de cátions de alquilamônio em montmorillonita, as

moléculas orgânicas intercaladas dentro do espaço interlamelar da matriz inorgânica podem acomodar-se em diferentes orientações como, por exemplo, em monocamada e bicamada. As estruturas em monocamadas foram caracterizadas por espaçamento basal próximo de 1,35 nm, enquanto que a orientação em bicamadas de forma plana com uma distância basal de 1,75 nm. Vários estudos usaram o mesmo procedimento para agentes sililantes, considerando que o comprimento do grupo aminopropil que é aproximadamente 0,4 nm (HE et al., 2005). Com base nos dados obtidos de espaçamento basal e o tamanho de 0,4 nm da cadeia orgânica, sugere-se que organossilano foi intercalado no espaço interlamelar em arranjo de bicamada.

Estudos anteriores experimentais/teóricos foram realizados utilizando dinâmica molecular para intercalação/imobilização de aminopropiltrióxissilano em montmorillonita. Foi relatado que se obteve um arranjo de bicamada de compostos orgânicos observando que quanto maior o teor orgânico, maior foi o valor d_{001} (PISCITELLI et al., 2010, SU et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014). Esse mesmo comportamento foi observado no presente estudo.

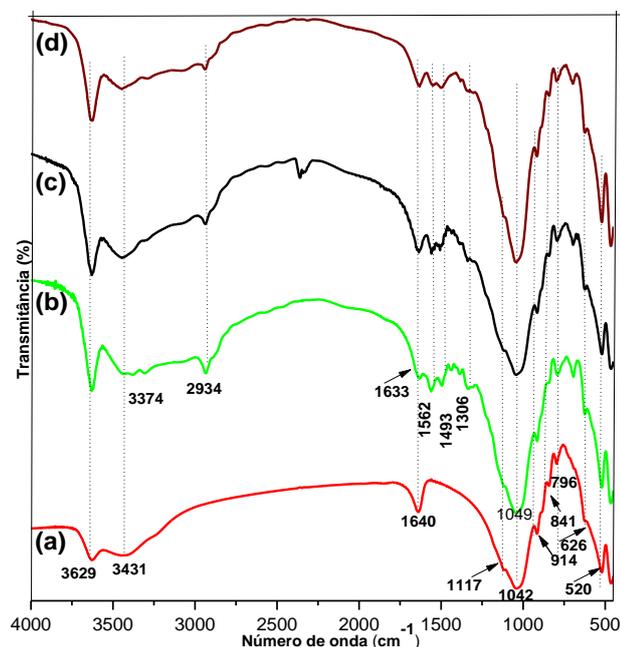
2.3.1.3. Espectroscopia FTIR

Os espectros de infravermelho da bentonita natural apresentaram bandas típicas de montmorillonita que ocorreram a 3629 e 3431 cm^{-1} atribuídas ao estiramento de O-H da estrutura do argilomineral (AlOH ou MgOH), silanol e água, respectivamente. A banda em 1640 cm^{-1} foi atribuída às moléculas de água presentes na camada intermediária e adsorvida na superfície. A banda em 1042 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento de Si-O da folha tetraédrica. As bandas de baixa intensidade a 914 e 841 cm^{-1} foram associadas a vibrações de Al_2OH e AlMgOH , e em 520 cm^{-1} e 467 cm^{-1} foram atribuídas a deformação de Si-OM (M = Al, Mg em sítio octaédrico) e Si-O-Si, respectivamente (TYAGI et al., 2006; MADEJOVA et al., 1998; PETIT e MADEJOVA, 2013; D'AMICO et al., 2014).

Após a silanização, os sólidos mostraram diferenças nos espectros FTIR em diferentes condições. Foi observada nova banda em 2934 cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico de C-H (Figura 2.4). Na região próxima ao estiramento de O-H, surgiu um ombro em 3374 cm^{-1} que foi associada às vibrações de grupos N-H. Duas bandas localizadas em 1562 e 1493 cm^{-1} foram atribuídas à deformações de NH_2 e C-N-H, respectivamente. A banda a 1306 cm^{-1} foi atribuída à deformação de CH_2 (LIN-VIEN et al., 1991). Resultados semelhantes foram

observados em outros estudos de silanização de montmorillonita (PISCITELLI et al., 2010; ASGARI e SUNDARARAJ, 2018; QUEIROGA et al., 2019). Leve alteração na posição da banda de estiramento de siloxano indica a presença de silano nas vizinhanças desses grupos, ou seja, na região interlamelar.

Figura 2.4 - Espectros de FTIR para (a) BENT e suas formas modificadas com APTMS via micro-ondas (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.



2.3.1.4. Análise elementar de CHN

A quantidade de silano imobilizado foi dependente do tempo de acordo com os dados de CHN (Tabela 2.1). A quantidade de matéria orgânica imobilizada diminuiu após 10 min e foi de 2,34 mmol g⁻¹ para reação em 5 min. Os resultados foram diferentes de outros estudos de silanização de esmectitas por via convencional (RUCK et al., 2005; SVENSSON e HANSEN 2010). Por exemplo, a silanização de montmorillonita com APTES resultou na imobilização de uma quantidade de matéria orgânica de 0,4-0,6 mmol g⁻¹. Em outras palavras a silanização em micro-ondas indicou altos graus de organofuncionalização quando comparada à rota por aquecimento convencional.

As razões em mol C:N estão em concordância com o valor teórico (3,0) sugerindo que a cadeia orgânica do silano foi mantida nas condições de reação (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Análise elementar de carbono (%C), nitrogênio (%N) e hidrogênio (%H), razão C/N, grau de funcionalização (Q) e espaçamento basal (d) de bentonita natural, silanizada obtida usando micro-ondas a 323 K durante 5-30 minutos na ausência de solvente.

Sólido	% C	C mmol g ⁻¹	% H	% N	Q/mmol g ⁻¹	C/N	d (nm)	Δd^a (nm)
BENT	0,11	0,09	1,94	-	-		1,25	-
BENT-NH ₂ /5min	9,16	7,63	2,66	3,27	2,34	3,27	2,10	0,85
BENT-NH ₂ /15min	6,80	5,67	2,31	2,45	1,75	3,24	1,85	0,60
BENT-NH ₂ /30min	6,17	5,14	2,25	2,26	1,61	3,19	1,82	0,57

^a $\Delta d = d - 1,25$

2.3.1.5. Termogravimetria

Os resultados de termogravimetria foram utilizados visando avaliar a estabilidade térmica dos diferentes sólidos em comparação com a bentonita precursora e quantificar quanto de silano interagiu com a bentonita.

Para a BENT, a curva TG apresentou dois eventos de perda de massa (Figura 2.5 e Tabela 2.2) correspondentes a 13,9% na faixa de 306-387 K atribuída à eliminação de água adsorvida e 5,8% na faixa de 803-1000 K devido à eliminação da água intercalada e à desidroxilação das matrizes inorgânicas (SHIRINI et al., 2011; SILVA et al., 2012).

A perda de massa das amostras silanizadas foi superior à observada para a BENT natural devido à organofuncionalização (Figura 2.6). A Tabela 2.2 resume a quantidade de perda de massa para amostras modificadas em diferentes intervalos de temperatura.

Para as amostras modificadas, o primeiro evento de decomposição térmica ocorreu entre 298-442 K e foi atribuído à eliminação da sorção de água, os eventos entre 509-628, 628-760 e 760-874 K foram atribuídos à degradação de moléculas de silano e o último evento em 874-1074 K à desidroxilação dos grupos silanóis da estrutura do argilomineral (PISCITELLI et al., 2010, SILVA et al., 2011; BERTUOLI, et al., 2014; QUIN et al., 2014).

Figura 2.5 - Curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.

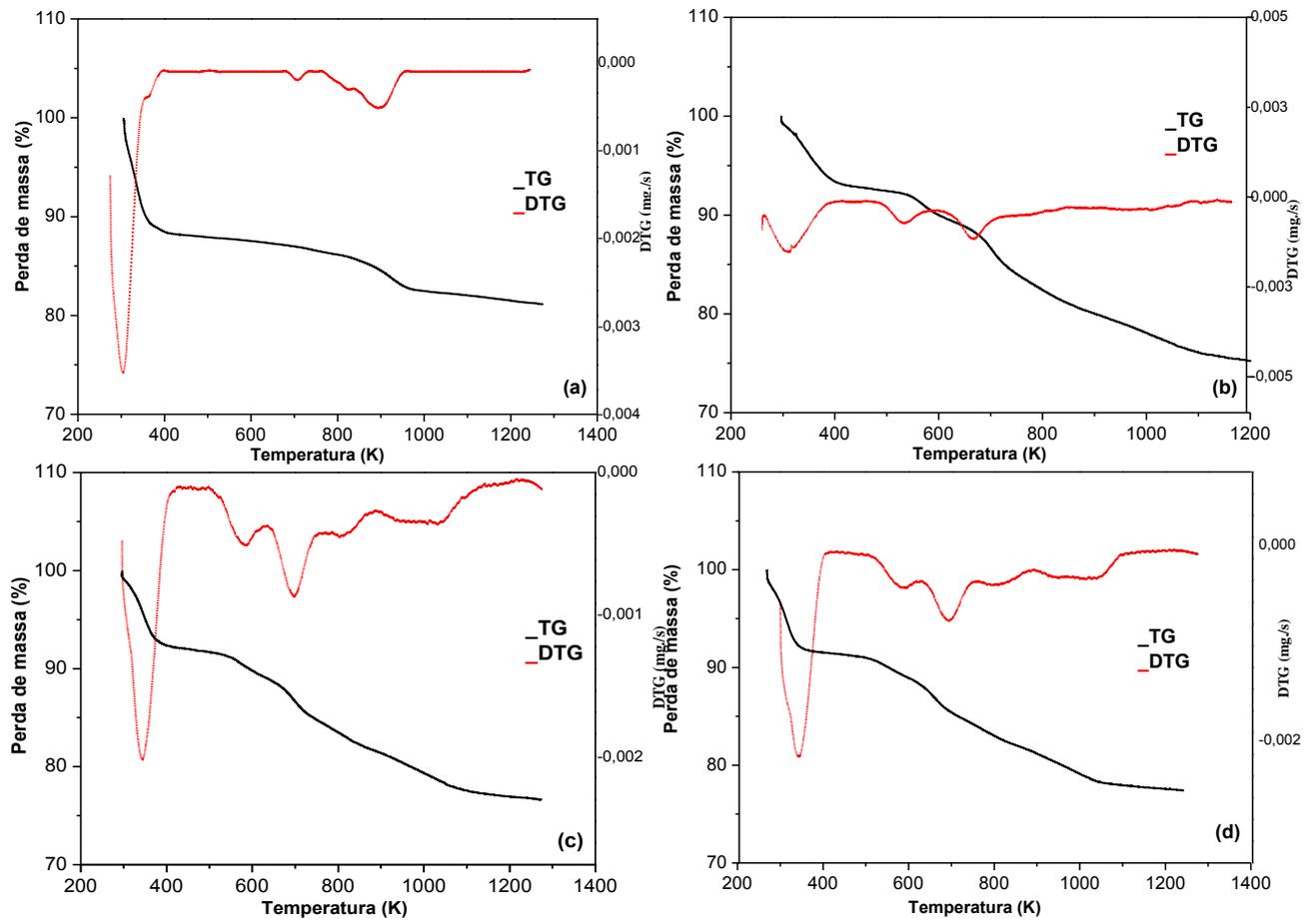


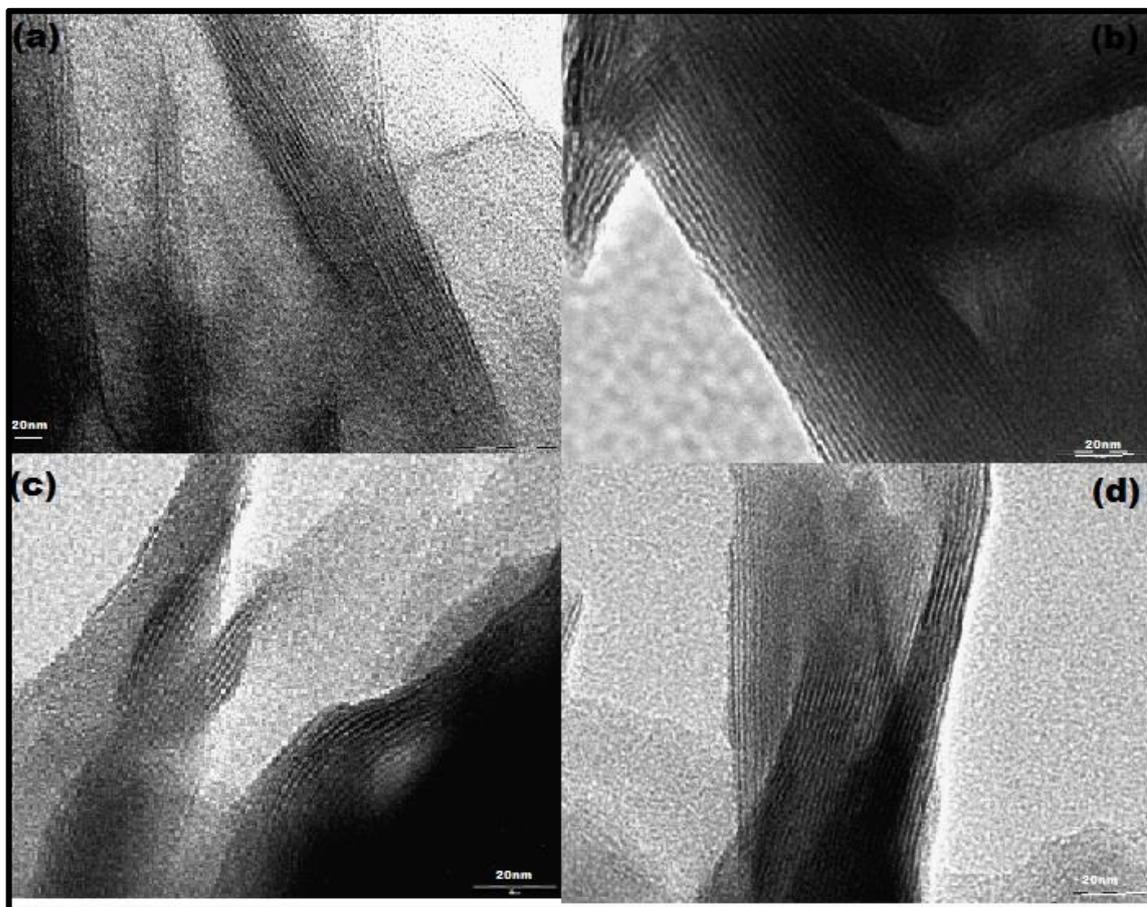
Tabela 2.2 - Resultados das perdas de massa obtidas de termogravimetria (TG/DTG) para a bentonita e suas formas silanizadas obtidas em micro-ondas sem uso de solvente.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (K)
BENT	I	11,0	298-442
	II	3,6	803-1000
BENT-NH ₂ /5min	I	6,5	298-442
	II	3,0	509-628
	III	5,6	628-760
	IV	3,2	760-874
	V	4,0	874-1074
BENT-NH ₂ /15min	I	7,2	298-442
	II	2,5	509-628
	III	4,6	628-760
	IV	2,7	760-874
	V	3,9	874-1074
BENT-NH ₂ /30min	I	8,2	298-442
	II	2,1	509-628
	III	4,3	628-760
	IV	2,5	760-874
	V	3,8	874-1074

2.3.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras BENT e silanizadas sem solvente mostraram que a estrutura em camadas (Figura 2.6) foi mantida após silanização.

Figura 2.6 - Imagens de MET das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.



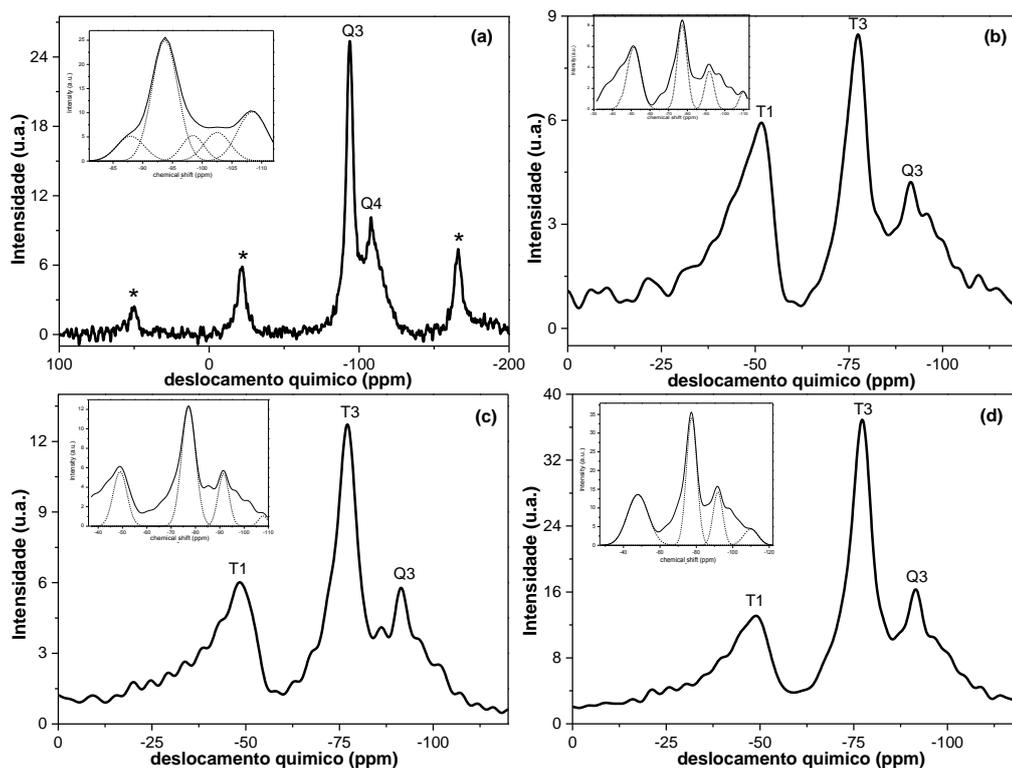
O espaçamento entre as camadas foi determinado utilizando o software Gatan, cuja medição foi feita pelos menos em triplicata, obtendo o valor de 1,21 nm para a amostra natural, o que está em concordância com o valor de 1,25 nm obtido a partir dos dados DRX (Figura 2.3). Para BENT-NH₂/5min, o espaçamento basal entre as camadas variou entre 2,01-2,04 nm, que é ligeiramente inferior ao espaçamento de 2,10 nm medido por DRX. A medição de DRX é um valor médio, enquanto que os resultados de TEM baseiam-se no espaçamento de camadas individuais (SUN et al., 2013).

Além disso, as amostras de bentonitas silanizadas preparadas durante 15 e 30 min tiveram um espaçamento médio (d_{001}) de 1,9 nm que é próximo das obtidas por DRX. Não houve indícios de esfoliação das folhas e nem a formação de fases delaminadas, em acordo com os dados de DRX.

2.3.1.7 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si

Os espectros de RMN de ^{29}Si fornecem evidências da silanização do argilomineral. Os espectros de RMN de ^{29}Si da BENT (Figura 2.7) exibem dois deslocamentos químicos: um em -94 ppm e outro a -108 ppm, atribuídos às espécies Q^3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OM}$] (M é Al, Mg, etc.) e Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$], respectivamente (THOMPSON, 1984; EISAZADEH et al., 2012; SANTOS et al., 2015).

Figura 2.7 - Espectros de RMN de ^{29}Si da (a) BENT, (b) BENT-NH₂/5min, (c) BENT-NH₂/15min e (d) BENT-NH₂/30min.



* Bandas laterais.

Após a imobilização, observam-se dois novos deslocamentos químicos (Figura 2.7). Os espectros das amostras modificadas foram decompostos por o auxílio do programa Peak Fit, visando observar nos espectros sinais sobrepostos. Dessa forma, o deslocamento químico intenso em -77 ppm foi atribuído às espécies T^3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}$] e em -52 ppm atribuído às espécies T^1 [$\text{Si}(\text{OSi})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{R}$]. Esse resultado sugere a imobilização covalente do silano à estrutura do argilomineral com prevalência de espécies ligadas de formas tri e monodentadas.

2.4 Silanização de bentonita sódica em micro-ondas (MO) com APTMS – efeito do solvente

As bentonitas silanizadas foram obtidas sob condições anidras com três tipos de solventes apresentados na Tabela 2.3: solventes não polares, com constante dielétrica baixa (ϵ) baixa e, portanto, transparentes na faixa de comprimento de onda MO (tolueno com ϵ é igual 2,38 e hexano cujo ϵ é de 1,88), solventes polares com uma constante dielétrica intermediária, como etanol ($\epsilon = 24$) e isopropanol ($\epsilon = 18$) e solventes polares com uma constante dielétrica mais alta facilmente aquecidos por irradiação de MO, como etilenoglicol com ϵ de 33 (HOOGENBOOM et al., 2016). É importante ressaltar que a taxa de aquecimento dielétrico MW depende da capacidade de absorção de MW das diferentes espécies moleculares presentes na solução. A taxa de aquecimento está diretamente correlacionada com a constante dielétrica: quanto maior a constante dielétrica, mais rápida a taxa de aquecimento (HOOGENBOOM et al., 2016).

Tabela 2.3 - Valores das constantes dielétricas dos reagentes utilizados a 323 K.

Reagente	Constante dielétrica
Hexano	1,88
Tolueno	2,4
Álcool isopropílico	18
Álcool etílico	24
Etilenoglicol	33

2.4.1 Difractometria de raios X

Nas Figuras 2.8 e 2.9 estão apresentados os difratogramas da BENT, dos produtos da interação apenas com os solventes e dos sólidos modificados com APTMS. O difratograma de raios X para a amostra natural já foi discutido anteriormente.

Figura 2.8 - Difratoformas de raios X das amostras de (a) bentonita (BENT) e dos sólidos modificados com diferentes solventes sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT/HEX, (c) BENT/TOL, (d) BENT/ET, (e) BENT/ISO e (f) BENT/EG. M: muscovita Qt: quartzo Mt: montmorillonita.

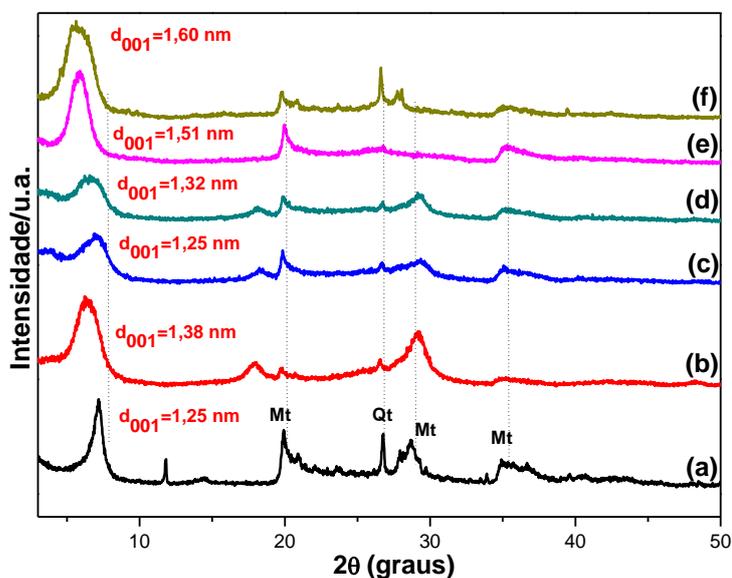
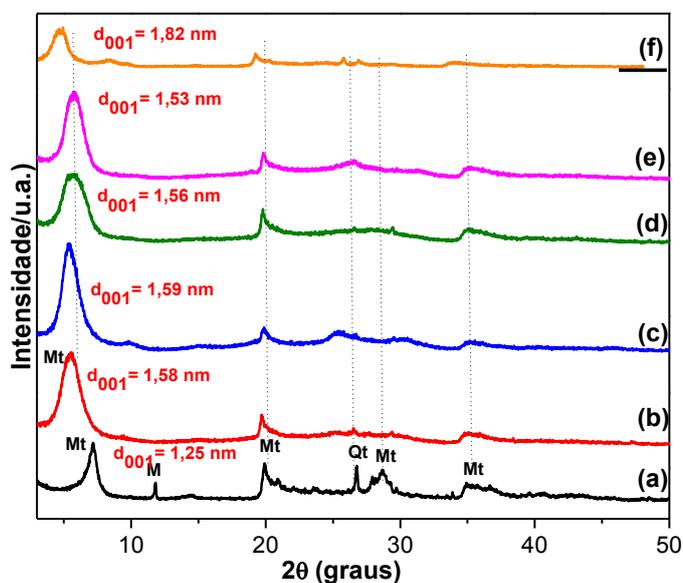


Figura 2.9 - Difratoformas de raios X das amostras de (a) bentonita (BENT) e suas formas modificadas com APTMS sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT-NH₂/HEX, (c) BENT-NH₂/TOL, (d) BENT-NH₂/ET, (e) BENT-NH₂/ISO e (f) BENT-NH₂/EG. M: muscovita Qt: quartzo Mt: montmorillonita.



Os valores de espaçamento basal foram 1,31; 1,51 e 1,60 nm para as amostras preparadas com álcool, BENT/ET, BENT/ISO e BENT/EG, respectivamente (Figura 2.8), indicando a intercalação do álcool isopropílico e do EG na região interlamelar da bentonita. A amostra preparada em hexano, BENT/HEX, apresentou espaçamento basal de 1,32 nm, respectivamente, sugerindo pequenas quantidades de moléculas dos solventes intercaladas. Já para o solvente tolueno, não houve alteração no espaçamento basal no plano (001), o que indica a possível ausência de solvente na região interlamelar, embora é importante frisar que em um estudo relatado na literatura 197 mg g⁻¹ de tolueno foi adsorvido em bentonita ativada com H₂SO₄ (AMARI et al., 2010).

O dado para etilenoglicol corrobora com os obtidos por outros pesquisadores (SVENSSON et al., 2010; SZCZERBA Et al., 2014).

Os resultados sugerem, portanto, que os solventes polares intercalaram na região interlamelar da montmorillonita.

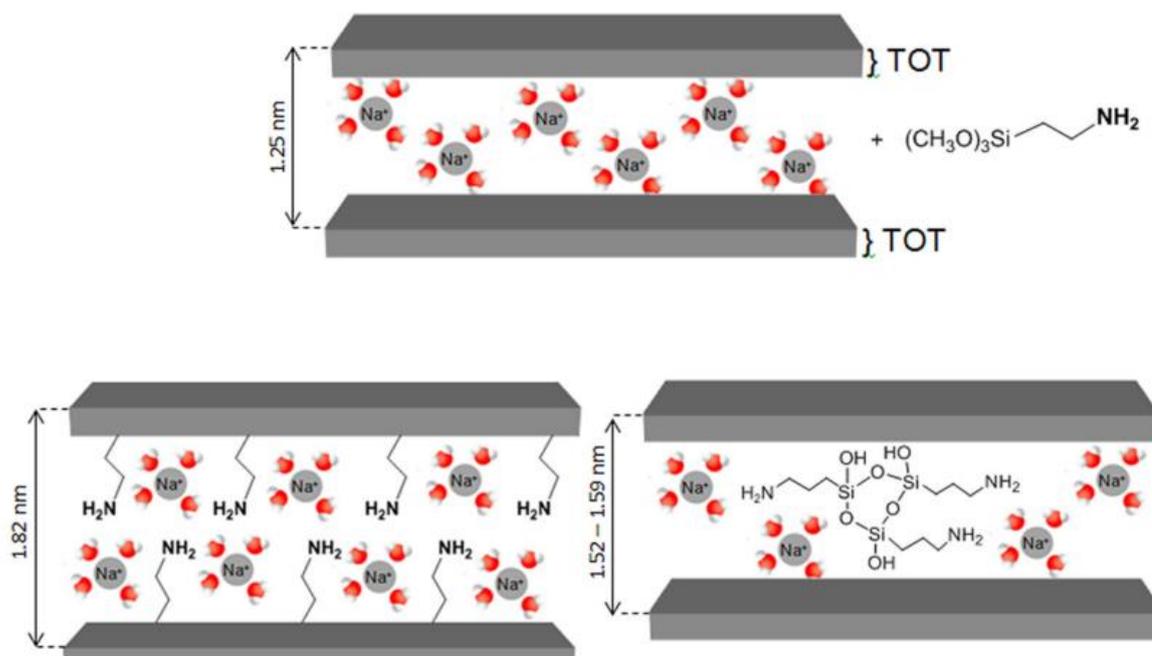
Os valores de d_{001} foram maiores para as amostras modificadas em todos os solventes utilizados, mas as amostras preparadas com solventes apolares obtiveram valores superiores. Isso indica que a influência de efeitos de solvatação, polaridade e propriedades dielétricas do solvente. Para os solventes polares a constante dielétrica elevada (Tabela 2.4), possibilita a ligação de hidrogênio entre o grupo amino do APTMS e as hidroxilas do solvente, e como também os solventes polares contêm dipolos elétricos, pode ocorrer a solvatação destes dipolos com os grupos silanóis presentes na estrutura do sólido, dificultando a imobilização de silano na estrutura da bentonita (SU et al., 2013). No entanto, essa justificativa não é razoável para o etileno glicol. Esse resultado será mais bem discutido a partir de outras caracterizações realizadas.

Estes dados sugerem que o grau de imobilização de agente sililante no espaço interlamelar da bentonita varia conforme o solvente utilizado.

Com base na literatura e como já apresentado para a reação sem solvente, o tamanho do grupo aminopropil é cerca de 0,4 nm. Com base nos valores de espaçamento basal dos sólidos modificados, o organossilano deve ter sido intercalado em monocamada e paralelo às lamelas nos solventes polares, sendo que para os sólidos silanizados com solventes apolares pode-se inferir que as moléculas de silano estão de forma inclinada nas lamelas da matriz inorgânica, para amostra BENT-NH₂/EG, as moléculas de silano estão possivelmente inclinadas em arranjos de bicamada (Figura 2.10). De fato, dois pontos podem ser

considerados para este último solvente: uma maior quantidade de carbono na amostra BENT-NH₂/EG, indicando provavelmente mais organossilano, o que foi comprovado pelos resultados de CHN, e a presença também de moléculas do solvente na região interlamelar.

Figura 2.10 - Ilustração das bentonitas silanizadas usando os solventes hexano, tolueno, etanol, álcool isopropílico ou etilenoglicol (EG). As moléculas do solvente não foram incluídas.



Fonte: Próprio autor.

2.4.2 Análise elementar de CHN

Os resultados de análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio, assim como as razões de carbono/nitrogênio estão apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 - Percentuais de carbono (% C), nitrogênio (% N) e hidrogênio (% H), grau de funcionalização (G), calculado através do teor de nitrogênio e razões C/N das amostras puras e silanizadas obtidas usando micro-ondas a 323 K com solventes apolares e polares.

Material	% C	C mmol g⁻¹	% H	% N	G/mmol g⁻¹	C/N
BENT	0,11		1,94	-	-	
BENT-NH ₂ /HEX	4,34	3,62	2,65	1,47	1,05	3,45
BENT-NH ₂ /TOL	3,62	3,02	2,47	1,26	0,90	3,36
BENT-NH ₂ /ET	2,01	1,68	2,37	0,69	0,49	3,42
BENT-NH ₂ /ISO	2,20	1,83	2,49	0,75	0,54	3,39
BENT-NH ₂ /EG	6,08	5,07	2,23	2,06	1,47	3,44

A quantidade de grupos orgânicos imobilizados expressos em mmol por grama de sólido silanizado (Q) foi determinado por $Q = \% N / (100M_N)$, onde a %N foi o conteúdo de nitrogênio obtido pela análise elementar e M_N foi à massa molar de nitrogênio (14,01 g mol⁻¹). Os resultados de análise (Tabela 2.4) indicaram a imobilização do grupo amino na bentonita para todos os sistemas silanizados em diferentes solventes. O rendimento da silanização aumentou na seguinte ordem, e em concordância com a literatura (SU et al., 2013) etilenoglicol > hexano > tolueno > isopropanol > etanol.

Um aumento no grau de imobilização foi observado para a síntese realizada com solventes apolares, a imobilização máxima foi de 1,05 mmol g⁻¹ referente à amostra silanizada utilizando o solvente hexano, exceto para o resultado obtido com etilenoglicol, pois obteve maior valor de imobilização de silano em BENT (YOSHIZAWA et al., 2003; MOSSER-RUCK et al., 2005).

A solvatação e polaridade/propriedades dielétricas são parâmetros chave que permitem a condensação e a imobilização do silano na superfície do argilomineral. Para o EG, o fator de dissipação do EG e a presença de dois grupos hidroxilas podem ter contribuído com a maior quantidade de silano imobilizado (YOSHIZAWA et al., 2003; MOSSER-RUCK et al., 2005).

Além disso, sabendo que cada porção orgânica (-CH₂CH₂CH₂NH₂) tem 3 carbonos e 1 nitrogênio, portanto, uma razão em mol C/N é de 3,0. No entanto, todos os valores das razões

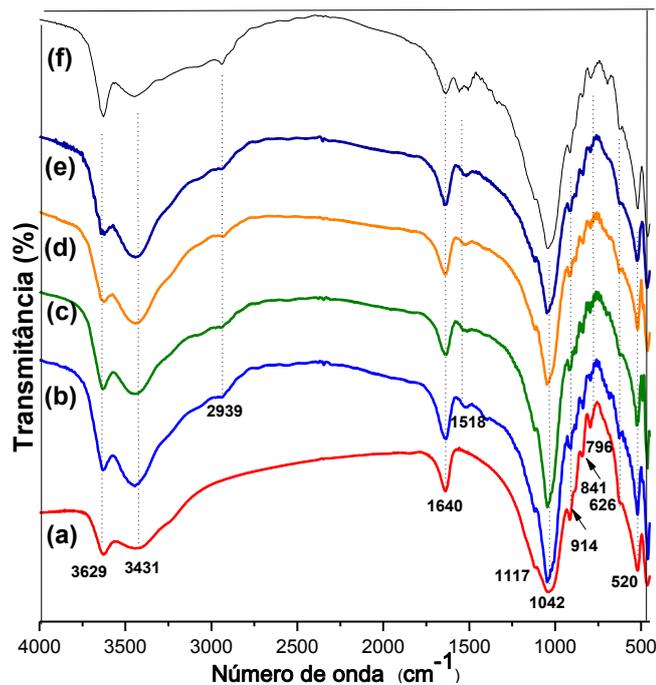
experimentais C/N foram maiores (3,0) para todos os sistemas silanizados, pressupondo que a intercalação das moléculas do solvente deve ser considerada.

A quantidade máxima foi próxima dos valores obtidos em outros estudos através do método convencional utilizando solventes apolares e polares, sendo calculada com base nos dados de termogravimetria (SU et al., 2013).

2.4.3 Espectroscopia FTIR

A amostra de BENT e os sólidos modificados com APTMS utilizando diferentes solventes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, cujos espectros são apresentados na Figura 2.11.

Figura 2.11 - Espectros de FTIR para (a) BENT e suas formas modificadas com APTMS via micro-ondas de (a) bentonita (BENT) e suas formas modificadas com APTMS sob aquecimento de micro-ondas (b) BENT-NH₂/HEX, (c) BENT-NH₂/TOL, (d) BENT-NH₂/ET, (e) BENT-NH₂/ISO e (f) BENT-NH₂/EG.



O espectro de infravermelho da bentonita pura já foi descrita no item 2.3.1.3 deste capítulo. As atribuições dos espectros de infravermelho das amostras modificadas foram

baseadas em montmorillonitas silanizadas com aminopropiltriétoxissilano obtidas por métodos de aquecimento convencional (SHANMUGHARAJ et al., 2006; SU et al., 2013; PISCITELLI et al., 2010; BERTUOLI et al., 2014; D'AMICO et al., 2014). Os espectros de infravermelhos das amostras silanizadas exibiram as mesmas bandas características que da bentonita precursora, além de novas bandas em 2962 e 2934 cm^{-1} atribuídas a estiramentos assimétricos e simétricos de C-H, respectivamente. Essas bandas são relacionadas ao grupo CH_2 do organossilano (BERTUOLI et al., 2014).

O ombro em 3285 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento de NH_2 , e à deformação da ligação C-N-H foi associado à banda localizada a 1518 cm^{-1} (LIN-VIEN et al., 1991). De um lado, alterações na intensidade dos estiramentos OH (3629 e 3446 cm^{-1}) foram observados para BENT- NH_2 /HEX e BENT- NH_2 /TOL sugerindo a interação do silano com O-H presente na superfície externa da BENT. Por outro lado, nenhuma conclusão baseada em espectros de infravermelho pode ser dada para as amostras obtidas em álcool, porque o estiramento típico de OH ocorre na mesma região (3640–3610 cm^{-1}). No entanto, os espectros para as três amostras obtidos em meio alcoólico tiveram maior intensidade nas absorções em 3640 cm^{-1} , principalmente para amostra obtida em etilenoglicol. A banda de estiramento de álcool do C-O não foi observada em 1083 cm^{-1} , possivelmente devido à baixa concentração desse solvente nos sólidos silanizados.

2.4.4 Análise térmica

As curvas termogravimétricas da BENT e das formas silanizadas estão apresentadas na Figura 2.12 e resumidas na Tabela 2.5.

A curva termogravimétrica da BENT já foi discutida neste trabalho, portanto, os resultados indicaram cinco eventos nas curvas TG/DTG para todas as amostras modificadas com APTMS utilizando solventes apolares e polares. O primeiro evento ocorreu na faixa entre 302-442 K foi atribuído à eliminação de água adsorvida. Os eventos em 509-628 K, 28-760 K e 760-874 K corresponderam à perda do silano ligado ao argilomineral e o último evento em 874-1074 K foi atribuído à desidroxilação dos grupos silanóis remanescentes da estrutura do argilomineral (BERTUOLI, et al., 2014; GEYER, B et al., 2014).

Figura 2.12 - Curvas termogravimétricas das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH₂/HEX, (c) BENT-NH₂/TOL, (d) BENT-NH₂/ET, (e) BENT-NH₂/ISO e (f) BENT-NH₂/EG.

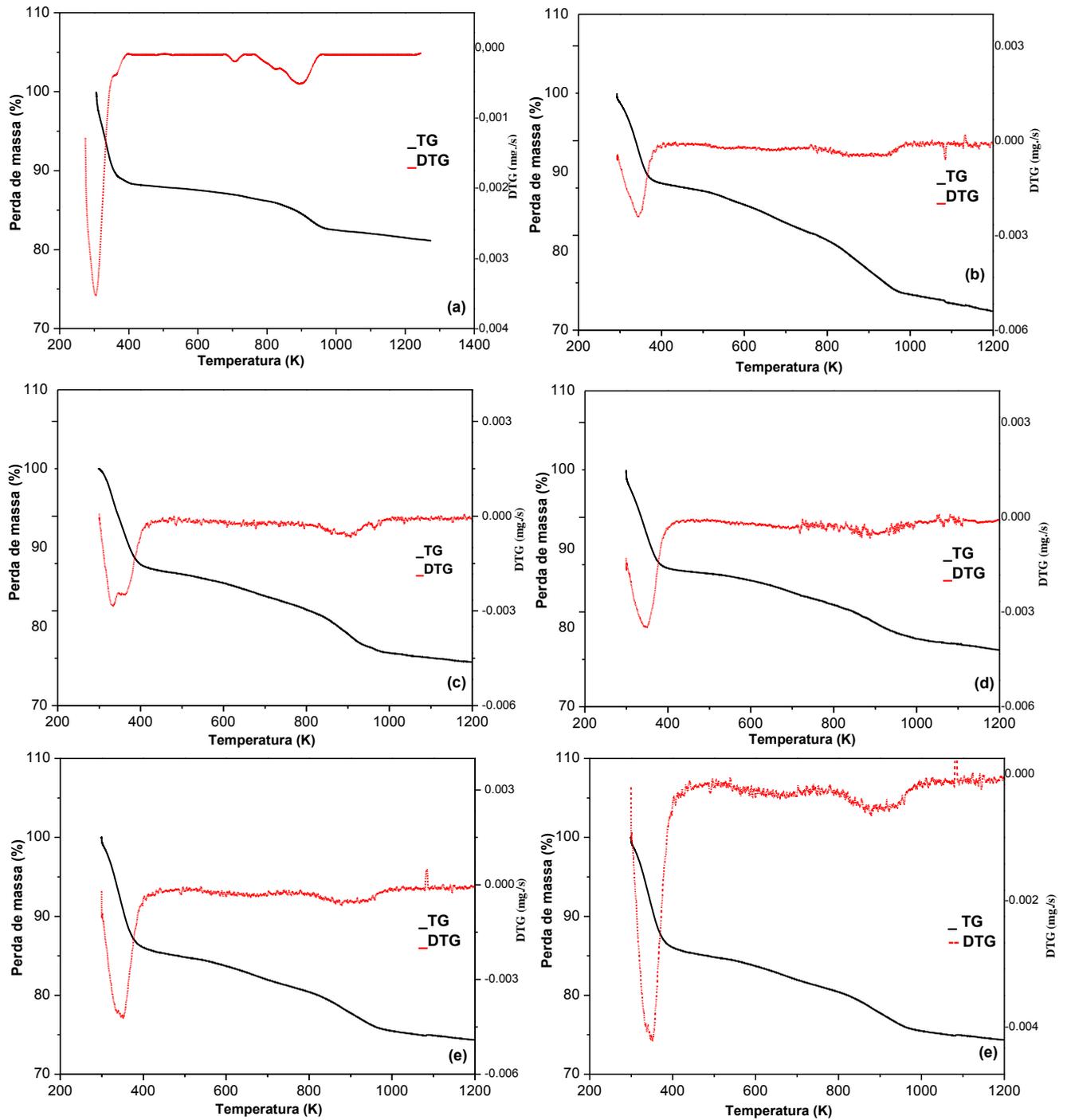


Tabela 2.5 - Resultados de perda de massa das amostras de BENT e seus híbridos.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (K)
BENT	I	11,0	306-387
	II	3,6	803-1000
BENT-NH ₂ /HEX	I	10,5	302-442
	II	2,2	509-628
	III	3,0	628-760
	IV	3,6	760-874
	V	4,9	874-1074
BENT-NH ₂ /TOL	I	11,9	302-442
	II	1,8	509-628
	III	2,7	628-760
	IV	3,0	760-874
	V	4,1	874-1074
BENT-NH ₂ /ET	I	13,2	302-442
	II	1,5	509-628
	III	2,4	628-760
	IV	2,4	760-874
	V	3,6	874-1074
BENT-NH ₂ /ISO	I	13,8	302-442
	II	1,5	509-628
	III	2,2	628-760
	IV	2,4	760-874
	V	3,7	874-1074
BENT-NH ₂ /EG	I	6,9	302-442
	II	1,9	509-628
	III	3,4	628-760
	IV	2,8	760-874
	V	4,4	874-1074

Os resultados de termogravimetria estão de acordo com a análise de CHN e confirmou a entrada de silano na região interlamelar com maior quantidade de silano imobilizado utilizando os solventes hexano e etilenoglicol (BERTUOLI et al., 2014; SU et al., 2013).

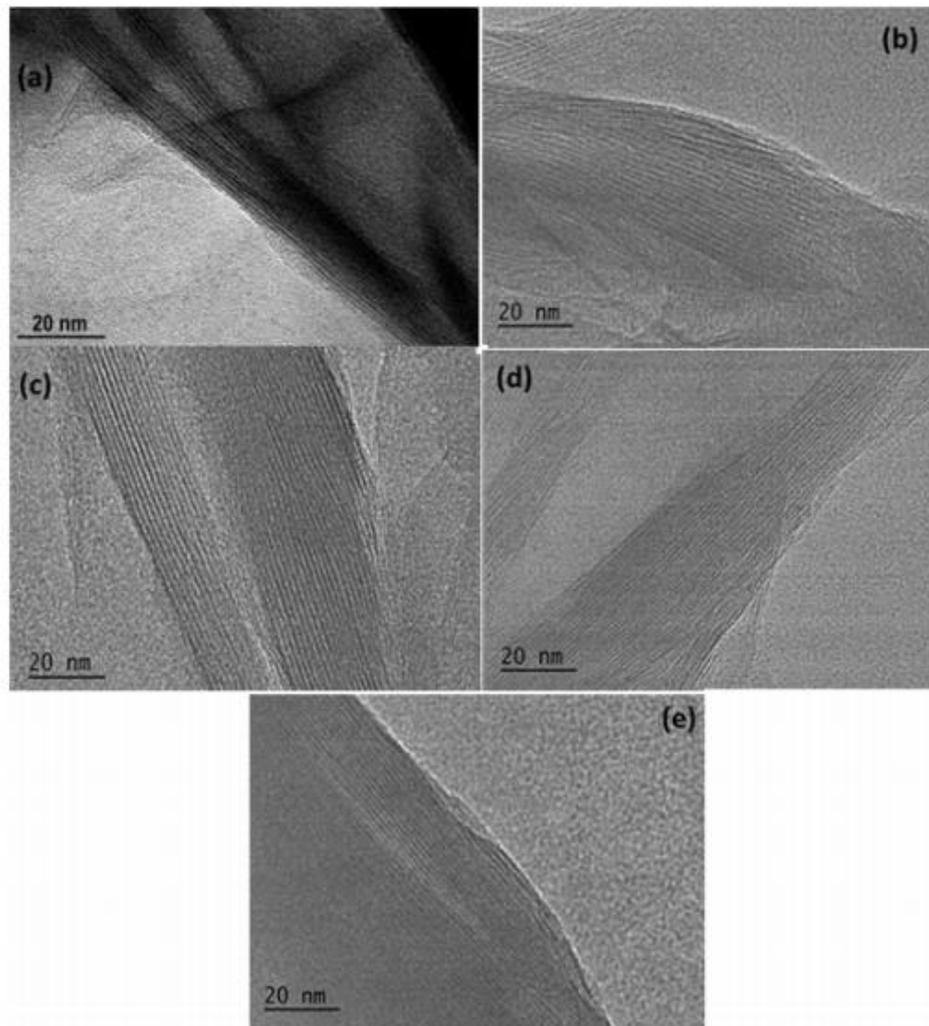
Em comparação com os dados de CHN, os percentuais de imobilização obtiveram boa concordância para os sólidos preparados em solventes apolares. O uso de etilenoglicol indicou maior quantidade de silano intercalado na região interlamelar, uma vez que este solvente possui um tangente de perda mais alto ($\text{tang } \delta = 1,350$), conseqüentemente pode intercalar no sólido mais facilmente comparado com os outros solventes. Ainda, as reações que ocorrem em etanol e álcool isopropílico, com baixo fator de dissipação ($\text{tang } \delta = 0,67$) levaram a uma

menor quantidade de imobilização (confirmados pela termogravimetria) e menores valores de espaçamento basal d .

2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

As imagens de MET das amostras de bentonita e das amostras silanizadas mostraram que a estrutura em camadas (Figura 2.13) foi preservada após a silanização. Novamente, as imagens não indicam a formação de fases exfoliadas ou delaminadas.

Figura 2.13 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para (a) BENT e suas formas modificadas via micro-ondas, (b) BENT-NH₂/HEX, (c) BENT-NH₂/TOL, (d) BENT-NH₂/ET e (e) BENT-NH₂/ISO. A barra corresponde à 20 nm.



O espaçamento interlamelar da amostra de bentonita sódica foi de 1,21 nm, o que está de acordo com o valor de 1,25 nm obtido a partir de dados de DRX. Para os sólidos silanizados com solventes apolares, o espaçamento entre camadas variou entre 1,57 e 1,59 nm, que é ligeiramente inferior ao espaçamento obtido medido por DRX. Além disso, amostras de bentonita silanizada preparados com etanol e isopropanol têm um espaçamento médio de 1,55 nm que é próximo ao obtido por DRX.

2.5 Conclusões

O objetivo deste capítulo foi investigar o efeito do tempo de irradiação para reação sem solvente e as influências de solventes no grau de imobilização de compostos orgânicos em bentonita

O grau de silanização de sólidos obtidos por micro-ondas foi comparado com o obtido pelo aquecimento convencional da literatura para as reações realizadas sem solvente e em tempos de irradiação de 5, 10 e 15 min. Para tempos superiores à 5 min, a imobilização diminuiu sugerindo que o excesso de silano pode simplesmente desorver nos tempos de 15 e 30 min.

Em relação ao efeito do solvente na funcionalização via micro-ondas, quanto mais hidrofóbico o solvente, melhor foi a funcionalização com o silano. Esta observação poderia estar ligada diretamente à constante dielétrica de cada solvente. De fato, o etilenoglicol, que apresenta uma constante dielétrica alta, poderia, no entanto, favorecer a condensação do silano e também mudar a organização destes no espaço interlamelar. Contudo, outras propriedades do solvente devem ser consideradas, como, por exemplo, o fator de dissipação, como foi observado para etilenoglicol.

Outros aspectos estruturais dos sólidos silanizados também foram observados. Com solventes apolares, os resultados de DRX mostraram que a funcionalização ocorreu paralelamente à lamela enquanto que na presença de EG, a funcionalização ocorreu perpendicularmente. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do EG e os grupos amino do silano, são provavelmente responsáveis pela intercalação e estruturação por efeito de alta solvatação. Os dados foram comparados às montmorillonitas silanizadas obtidos por aquecimento convencional por 10 h de reação (SU et al., 2013). Para reação em hexano e

tolueno, os maiores valores de d_{001} foram 1,80 nm e 1,82 nm e de 1,74 e 1,67 nm, para reação realizada em etanol e isopropanol, respectivamente.

Os resultados do infravermelho indicaram a conservação do silano durante a preparação da amostra.

A silanização da bentonita foi muito rápida usando aquecimento por micro-ondas (5 min), em comparação com o uso de métodos clássicos (até 72 h). Isto é um ponto principal para a ciência dos materiais, a combinação da estrutura com solvente hidrofóbico e aquecimento por micro-ondas que podem diminuir significativamente o tempo de preparação da amostra.

Capítulo III – Avaliação das bentonitas para adsorção de Cu^{2+} e, posteriormente, como materiais antimicrobianos

3.0 INTRODUÇÃO

Os agentes antimicrobianos são compostos que podem inibir o crescimento ou destruir os micro-organismos como bactérias, fungos, vírus e protozoários causadores de doenças ao homem (ROY et al., 2019). A pesquisa voltada para a produção de novos materiais que combatam micro-organismos causadores de doenças vem crescendo devido ao aumento da resistência de antibióticos convencionais (OKAIKUE et al., 2018). Dentre os materiais se destacam nanocompósitos, pois possuem resistência bacteriana, podendo fornecer uma alternativa no combate a patógenos, exibindo atividade antimicrobiana como rompimento da membrana, danos ao DNA, danos às funcionalidades de proteínas e enzimas celulares, desencadeamento de inflamação, dano a função mitocondrial (HÄFFNER e MALMSTEN, 2017).

Os materiais antimicrobianos baseados em nanopartículas metálicas têm sido obtidos (SANTOS et al., 2011; MOTSHEKGA et al., 2013; YAHYAEI et al., 2014; PHUKAN et al., 2017; BALELA e AMORES, 2019). Um exemplo são as nanopartículas de prata aplicadas *in vivo* e em estudos *in vitro*. As nanopartículas de prata atuam inibindo e desativando o crescimento das bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, sendo mais eficazes para gram-negativas. Com isso faz-se necessário à combinação com óxido de outro metal, produzindo material com propriedades que atuam para bactérias gram-positivas (MOTSHEKGA et al., 2013). O óxido de cobre carregado com prata possui atividade em bactérias patogênicas e não patogênicas como *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* etc (KRISHNAN e MAHALINGAM, 2017^a). As desvantagens do uso de nanopartículas são o fato da distribuição e estabilidade de partículas serem muito difícil e oferecer perigos relacionados ao tamanho de partícula, afetando ao homem e meio ambiente (AMADIO et al., 2017; KRISHNAN et al., 2017^b; BALELA et al., 2019). Com isso, as pesquisas voltadas para os argilominerais para produção de compósitos metálicos vêm ganhando força, devido a estes materiais serem ecologicamente corretos, possuírem baixo custo, poderem intercalar compostos orgânicos e inorgânicos, possuírem área superficial específica alta, estabilidade química e mecânica alta e outras propriedades estruturais e superfície (inchamento, adsorção) (MOTSHEKGA et al., 2013).

Os compósitos de argilomineral/metal podem ser obtidos por vários métodos, como processos de troca catiônica, irradiação, síntese hidrotérmica, redução química, sol-gel (referencia). Contudo, muitos destes métodos de síntese são realizados em longo prazo, sob refluxo e agitação e redução química dos sais metálicos; muitas vezes não há controle de tamanho e morfologia de partícula, gerando grande gasto de energia e material. Com isso surgiu a necessidade da busca de alternativas que viabilizassem o processo, o uso da irradiação de micro-ondas para reação de argilominerais com compostos orgânicos e posterior adsorção de metais seria um método promissor para obtenção de materiais funcionais aplicados à atividade antimicrobiana. O uso de micro-ondas tem várias vantagens como economia de tempo, controle no tamanho e dispersão uniforme das partículas, materiais de alta pureza, etc (MOTSHEKGA et al., 2013).

Os compósitos de argilomineral/metal agem como novas alternativas contra micro-organismos resistentes a antibióticos, os fatores que regem no combate são: propriedades químicas, tamanho e forma da partícula e potencial zeta. O principal mecanismo de ação destes compósitos é a ruptura da membrana bacteriana (KHEZERLOU et al., 2018).

Várias pesquisas têm sido feitas voltadas para a modificação de argilominerais aplicadas em atividades antimicrobianas (GIRASE et al., 2011; CHEN et al., 2018; ROY et al., 2018). Esses materiais são não tóxicos, ecologicamente corretos e facilmente preparados, através de intercalação de compostos orgânicos ou inorgânicos que tenham atividade antimicrobiana. Os argilominerais possuem propriedades antimicrobianas devido à formação de complexos nas superfícies das paredes celulares dos micro-organismos, ação de moléculas orgânicas intercaladas, carregamento de drogas, tamanho de partícula dos argilominerais (HÄFFNER et al., 2017). Dentre os argilominerais, se destaca a bentonita, que por causa de sua estrutura e troca catiônica, vem sendo utilizada em aplicações biológicas (KRISHNAN e MAHALINGAM, 2017^b CABUKA et al., 2017).

WU e colaboradores (2011^b) investigaram a atividade antimicrobiana, os testes foram realizados com as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococci aureus*, na qual foram utilizadas amostras de montmorillonita, vermiculita e paligosquita modificadas com sal de fosfônio quaternário. A atividade antimicrobiana dos argilominerais modificados dependeu de três fatores: quantidade do composto orgânico, carga da superfície e tamanho da partícula. A montmorillonita obteve melhores resultados e inibiram o crescimento de *Escherichia coli* e

Staphylococci aureus em 200 ± 20 e 80 ± 15 mg L⁻¹, respectivamente, devido maior intercalação do sal, maior potencial zeta e tamanho de partícula.

MOTSHEKGA e colaboradores (2013) realizaram a síntese de compósito de bentonita/Ag/ZnO com aquecimento por micro-ondas aplicados em atividade antibacteriana. Os compósitos foram avaliados em relação às bactérias *Escherichia coli* Gram negativa e bactérias *Enterococcus faecalis* Gram positivas através do método de difusão em disco. Os resultados demonstraram boa atividade para as bactérias, sendo materiais promissores para inibição destes micro-organismos presentes em água potável.

DAS et al. (2014) descreveram que montmorillonita organicamente modificada com nanopartículas de Cu/nanocompósitos epoxídicos inibiram significativamente o crescimento de bactérias Gram negativas (*Klebsiella pneumonia*) e bactéria Gram positiva (*S. aureus*).

MALACHOVÁ et al. (2011) investigaram a montmorillonita dopada com prata, cobre e zinco aplicadas para o combate a bactéria *Escherichia coli* e fungo. O efeito antibacteriano foi analisado através de medidas de crescimento e inibição das bactérias comparadas com as amostras de controle, sendo o controle realizado durante 2, 3 e 24 horas de agitação das amostras com a bactéria. A atividade antibacteriana diminuiu na seguinte ordem: Ag-MMTCu > MMT ≈ ZnMMT. Os efeitos antimicrobianos foram explicados baseados nas interações dos íons metálicos liberados da montmorillonita com as bactérias e fungos.

Os agentes antimicrobianos, como bentonita organofuncionalizada/Cu²⁺, interage com as partículas da membrana celular e o fósforo do DNA, resultando na inativação da replicação do DNA e inativação das funções enzimáticas (KHEZERLOU et al., 2018). O cobre e seus complexos são utilizados em esterilização de roupas e em antibióticos há muitos séculos, devido às bactérias se tornarem mais resistentes aos agentes antimicrobianos de nanomateriais com prata, as pesquisas estão mais voltadas a nanomateriais de cobre. O uso do cobre como agente antimicrobiano é devido à ação tóxica que este metal age contra os seres procariontes, como as bactérias (DAS et al., 2014).

Levando em consideração esses aspectos, os sólidos obtidos por silanização foram aplicados para adsorção de cobre e posteriormente aplicados como agentes antimicrobianos.

3.1 OBJETIVOS

- Aplicar as bentonitas modificadas na adsorção de cobre verificando as influências de massa, pH, tempo e concentração;
- Verificar a atividade antimicrobiana dos sólidos obtidos para as espécies *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

3.2 METODOLOGIA

O nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%) foi preparado com água deionizada na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.1. Ensaio de adsorção

Primeiramente, verificou-se a influência do pH na adsorção do cobre na faixa de pH entre 1-6, no qual uma alíquota de 20 mL da solução de cobre a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada em 75 mg do sólido modificado. A suspensão foi agitada a 160 rpm em mesa agitadora por 24 h a $298 \pm 1 \text{ K}$ sendo o sólido separado por centrifugação.

O estudo de adsorção do cobre foi realizado pelo método de batelada em condição de pH 6, no qual uma alíquota de 20 mL das soluções contendo Cu (II) a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado a aproximadamente 75 mg dos sólidos BENT, BENT-NH₂/5min e BENT-NH₂/15min sob agitação magnética a $298 \pm 1 \text{ K}$, variando o tempo de 15-120 minutos, sendo que o pH foi monitorizado antes e depois do processo. No final de cada período de adsorção, as amostras foram coletadas e centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e as concentrações residuais do cátion determinadas a partir da análise do sobrenadante utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Shimadzu AA-6300). A quantidade retida de Cu(II) no material, q (mmol g^{-1}) foi calculada usando a equação 3.1, em que C_o e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio (mmol L^{-1}), respectivamente, V indica o volume (L) e m é a massa do adsorvente (g).

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (3.1)$$

As isotermas de equilíbrio foram obtidas variando-se as concentrações de Cu (II) de 0,001-0,01 mol L⁻¹ sob as mesmas condições de tempo descritas anteriormente. Após o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos, sendo as concentrações finais analisadas da mesma forma descrita.

3.2.1.1 Tratamento dos dados de adsorção

As isotermas de adsorção desempenham um papel muito importante para a compreensão do mecanismo de adsorção e representam as relações de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase sólida e a sua concentração na fase líquida. A capacidade máxima de adsorção pode ser determinada a partir do modelo ajustado às isotermas de adsorção através da variação da concentração do adsorbato com a massa do adsorvente (GÖK et al., 2010).

Foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. A equação de Langmuir é dada pela equação 3.2 (LANGMUIR, 1918):

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + (b \cdot C_e)} \quad (3.2)$$

Na qual: C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L⁻¹), q é a quantidade de adsorbato adsorvida (mg) por massa de bentonita (g) no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ representa a quantidade máxima de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente e b é a constante de adsorção de Langmuir. A forma linear da equação de Langmuir é dada pela equação (3.3):

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{b \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (3.3)$$

Os valores das constantes de Langmuir podem ser calculados através do gráfico de C_e/q versus C_e . Os coeficientes linear e angular do gráfico de C_e/q versus C_e permitem obter os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e b .

O modelo proposto por Freundlich mostra a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido e a concentração do adsorbato na solução, sendo um modelo empírico e aplicado para sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1907; NASCIMENTO et al., 2014). A equação de Freundlich (FREUNDLICH, 1907) é expressa pela seguinte equação 3.4:

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

K_F é a constante de Freundlich, refere à capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção (FREUNDLICH, 1907). Valores de n entre 1 e 10 implica dizer que a adsorção é favorável, valor de $1/n$ igual a 1 indica que a adsorção é linear e quanto maior o valor de n mais forte a interação entre adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). A equação linearizada segue a formulação:

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.5)$$

O modelo de Temkin considera as interações das espécies adsorventes, propõe que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com o aumento da adsorção, pois ocorre a distribuição uniforme do adsorvente, já que a fase líquida é mais complexa, devido à orientação das moléculas não serem necessariamente organizadas em uma estrutura compacta (TEMKIN, 1940). A equação linearizada segue abaixo:

$$q = B \ln C_e + B \ln A_T \quad (3.6)$$

No modelo de Temkin $B = RT/bT$, na qual A_T ($L \text{ mg}^{-1}$) é a constante de ligação do equilíbrio isotérmico de Temkin, bT ($J \text{ mol}^{-1}$) é a constante isotérmica de Temkin, R é a constante universal de gás ($8,314 \text{ J}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) e T é a temperatura a 298 K.

3.2.1.2 Modelos cinéticos

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN e SVENSKA, 1898), pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999) e Elovich (ELOVICH e LARINOV, 1962), como descrito pelas equações não lineares (3.7–3.9).

$$q_t = q_{cal} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3.7)$$

q_{cal} e q_t são a quantidade de corante adsorvidos em equilíbrio e no instante t e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

$$q_t = \frac{k_2 q_{e,cal}^2 t}{1 + q_{e,cal} k_2 t} \quad (3.8)$$

k_2 é constante de velocidade de pseudo-segunda ordem

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (3.9)$$

α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) são as taxas iniciais de adsorção e a constante de Elovich relacionada com a extensão da cobertura da superfície e também à energia de ativação envolvida na quimissorção, respectivamente.

3.2.2. Avaliação de atividade antimicrobiana

3.2.2.1 Cepas bacterianas e preparo do inóculo bacteriano padronizado

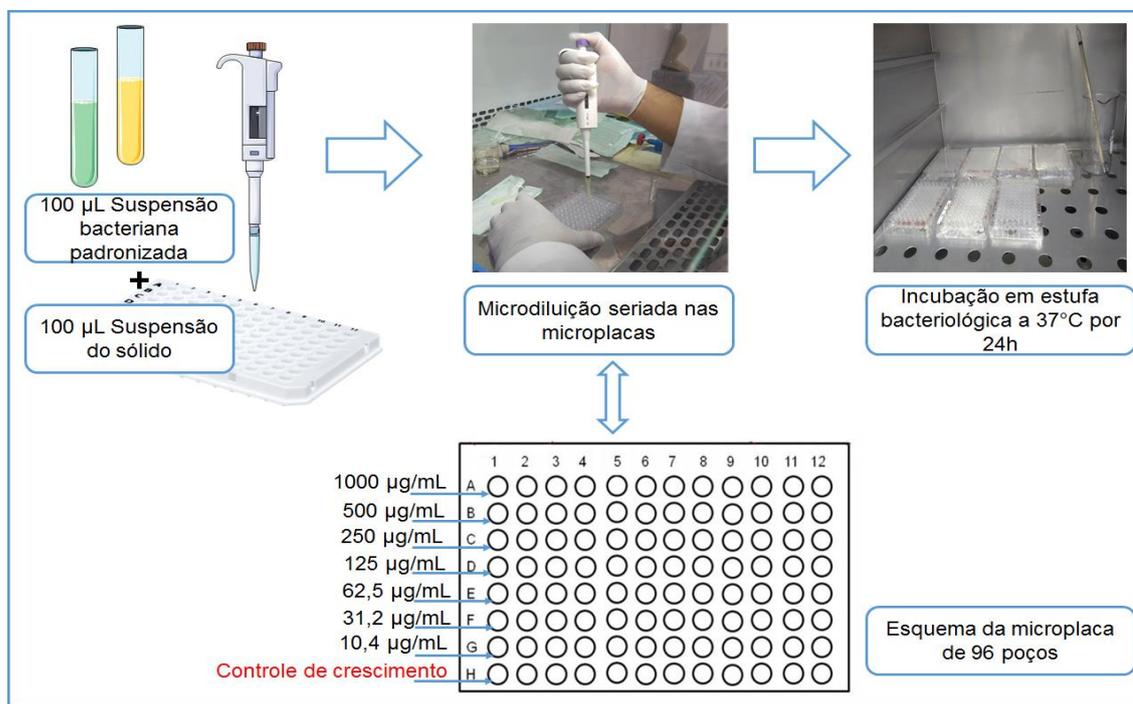
As cepas bacterianas utilizadas foram das espécies *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). A partir das culturas bacterianas replicadas e mantidas em meio ágar nutriente a 310 K por 24 h transferiu-se uma alçada do crescimento bacteriano para um tubo de ensaio contendo em solução salina fisiológica, onde a suspensão bacteriana foi padronizada para uma densidade equivalente a 0,5 na escala Mac Farland, aproximadamente $1,5 \cdot 10^8$ UFC/mL (Unidades Formadoras de Colônias - UFC). Em seguida, o inóculo bacteriano foi preparado, a partir da suspensão bacteriana diluída em proporção 1:9 com meio Brain Heart Infusion Broth (BHI) a 10%.

3.2.2.2 Microdiluição e determinação atividade antimicrobiana pelo Teste de Concentração Inibitória Mínima (CIM)

A CIM é definida como a concentração inibitória mínima de material antibacteriano suficiente para impedir o crescimento bacteriano *in vitro*. A técnica da microdiluição foi realizada para se estimar a Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sólidos BENT, BENT/ Cu^{2+} , BENTNH₂-EG/5min/ Cu^{2+} e BENT-NH₂/15min/ Cu^{2+} para as suspensões do inóculo bacteriano, das espécies *E. coli* e *S. aureus*, em triplicata e com controle de crescimento bacteriano, conforme recomendações do *Manual Clinical and Laboratory Standards Institute – CLSI/ANVISA*.

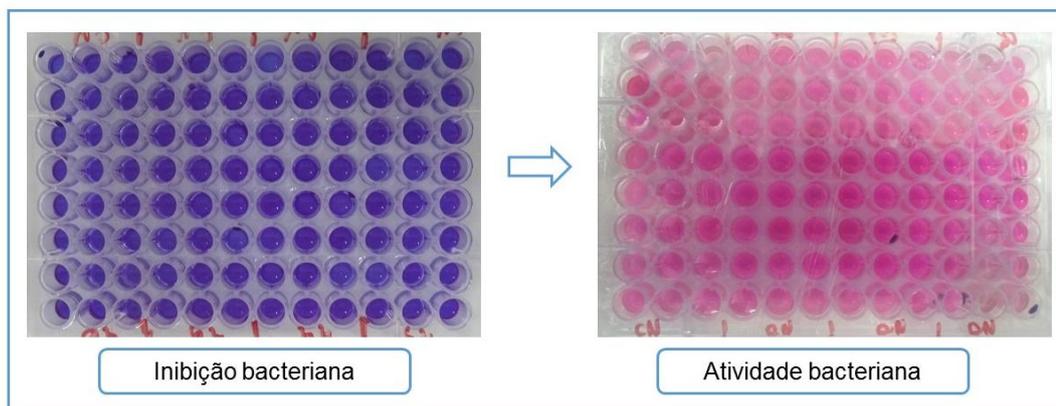
O teste foi realizado em microplacas com 96 poços de fundo chato (Cod. 655111) esterelizada por raios gama. A preparação dos poços foi realizada pela adição de 100 μ L do inóculo bacteriano padronizado e 100 μ L da suspensão de argila, preparada pela dissolução de 2000 μ g dos respectivos sólidos em 1 mL de água destilada. A mistura das suspensões inicial foi então submetida ao processo de microdiluição seriada até o sétimo poço das colunas verticais da placa. O oitavo micropoço se apresenta como controle de crescimento bacteriano, contendo apenas a suspensão padronizada da bactéria com meio BHI. A placa foi incubada em uma estufa bacteriológica a 310 K por 24 h. O procedimento está esquematizado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Esquema experimental do teste de concentração inibitória mínima (CIM).



O procedimento foi realizado em uma cabine biológica, previamente esterilizada com álcool etílico (70%) e radiação ultravioleta, com todos os devidos cuidados de biossegurança. Após o período de incubação, o método colorimétrico com resazurina sódica 0,01% foi utilizado, aplicando-se 20 μ L da solução em cada poço e esperando-se uma hora para realizar a leitura visual dos resultados, em que o azul caracteriza a inatividade bacteriana e o vermelho a atividade bacteriana, Figura 3.2.

Figura 3.2 - Método colorimétrico com resazurina para leitura visual do teste CIM.



3.2.3 Técnicas de caracterização

Os diversos sólidos contendo cobre foram caracterizados por difratometria de raios X e espectroscopia UV-Vis nas mesmas condições descritas nos *itens* 2.2.6 do capítulo II e ainda por espectroscopia de Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

3.2.3.1 Espectroscopia por XPS

Os sólidos obtidos após a adsorção de Cu (II) foram caracterizados por espectroscopia XPS. As análises de XPS foram realizadas em todas as amostras usando um raio X PHOIBOS 100, espectrômetro fotoelétrico da SPECS GmbH (Berlim, Alemanha) com fonte de raio X $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV) operando a 10 torr e uma potência de feixe de elétrons de 300 W (12,5 kV e 24 mA). Os espectros foram realizados com uma energia de 20 eV para uma pesquisa dos vários elementos e 10 eV de energia para monitorar espécies de Cu2p, Cl2p, O1s, Si2p e N1s. Após a coleta de dados, as energias de ligação foram calibradas em relação ao pico de O1s a 532,5 eV correspondente aos átomos de oxigênio que se ligam ao silício. Um ângulo de 90° da superfície foi empregado para cada amostra. As intensidades dos picos dos elementos foram corrigidas pelos fatores de Scofield. Os espectros foram instalados usando o software Casa XPS (Casa Software Ltd. UK) e aplicando uma razão Gaussiana/Lorentzian (G/L) igual a 70/30.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

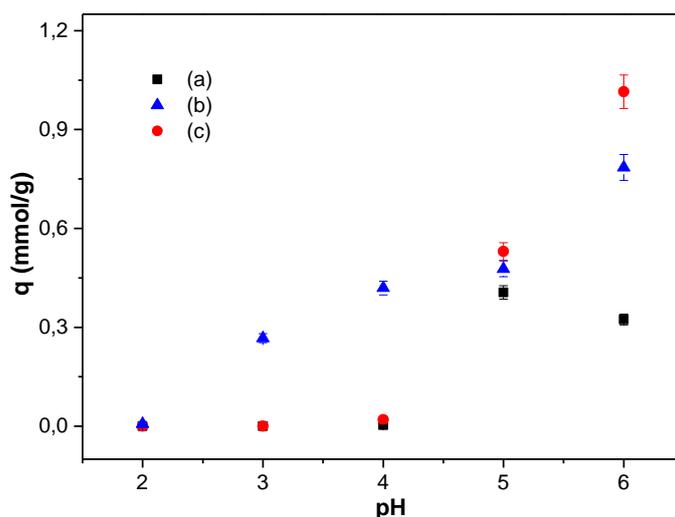
3.3.1 Adsorção de cobre pelas organobentonitas

A presença de grupos amino permite coordenar cátions de metais pesados e mais especificamente cátions de cobre (PEREIRA et al., 2013; JIANG et al., 2014). Para adsorção de cobre (II) em solução aquosa, a amostra BENT-NH₂EG/5min foi selecionada já que apresentou a maior imobilização de APTMS e a amostra BENT-NH₂/15min, um grau de funcionalização mais próximo à amostra anterior e, assim verificar se a presença de solvente na amostra final tinha alguma influência na adsorção do cobre.

Diferentes condições experimentais foram monitoradas para estabelecer a máxima remoção de cobre.

Como a adsorção é normalmente dependente do pH, o efeito foi avaliado na faixa de 1-6 e os resultados estão presentes na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Efeito do pH na capacidade de adsorção de Cu²⁺ em (a) BENT, (b) BENT-NH₂EG/5min e (c) BENT-NH₂/15min a 0,01 mol L⁻¹, 120 min e 298 ± 1K.

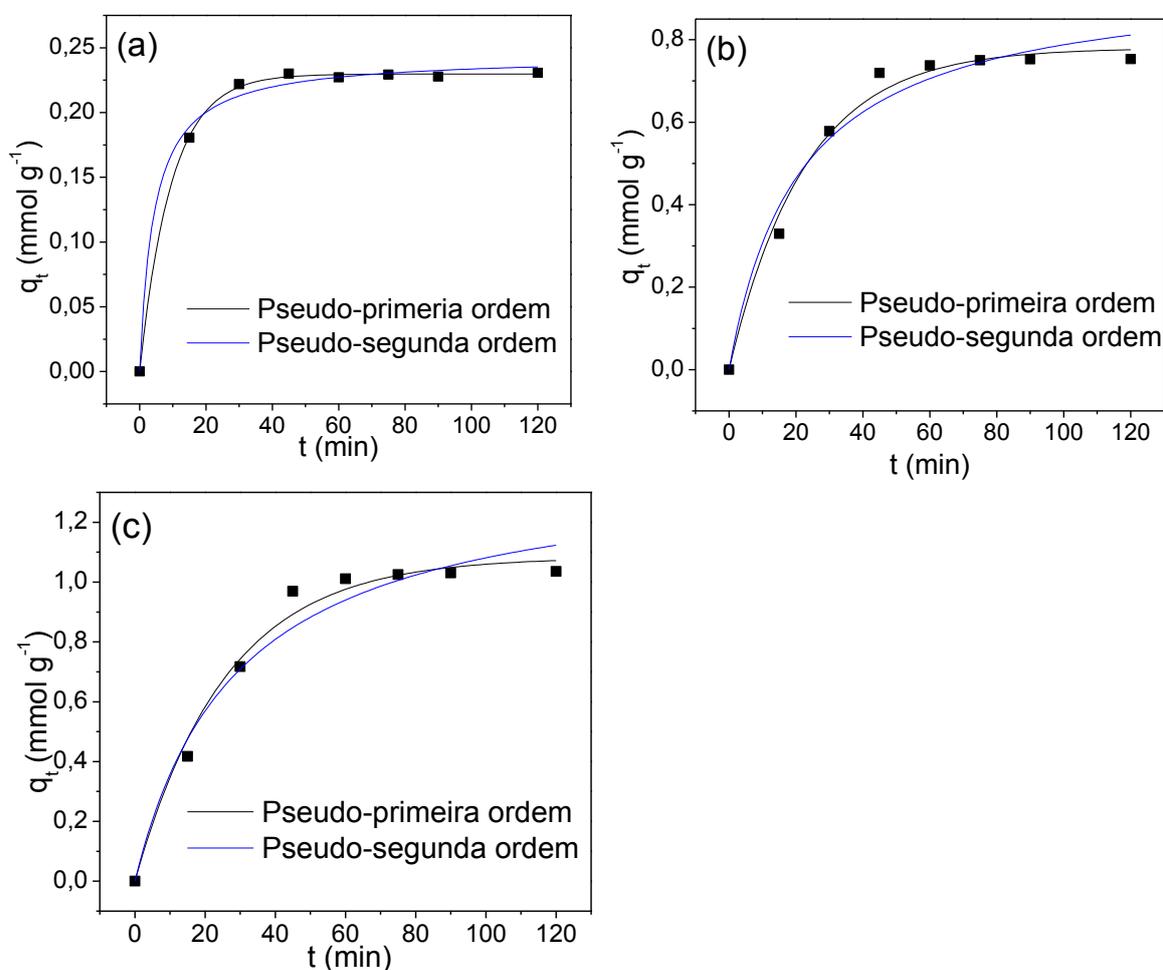


O pH tem influência nas espécies de cobre e também na superfície. Para a bentonita pura, os principais sítios de adsorção são os cátions interlamelares e o Si-OH, que é dependente do pH. Os dados mostraram remoção máxima em pH 6,0 para todos os sólidos. Em pH 5,0, os íons cobre são as espécies dominantes (99,4%) com baixa quantidade de

hidroxo complexos (0,6%). Em pH 6,0, 19,8 de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$; 6,5 de $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$; 1,55 CuOH^+ ; 0,23 de Cu_2OH_3^+ e 72% de Cu(II) (SANTOS et al., 2016). Quanto maior o pH, os complexos hidroxo cobre são dominantes, por exemplo, em pH 8, as contribuições de $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ e Cu(OH)_2 são 93,5; 5,16 e 0,14%, respectivamente, e para o íon cobre(II) é apenas 0,33%. Portanto, nos estudos subsequentes, os testes foram realizados no pH inicial 6,0 para evitar a possível precipitação de hidróxido de cobre.

A adsorção rápida de cobre ocorreu em ambos os sólidos silanizados com tempos de saturação de 40 e de 60 min para BENT-NH₂EG/5min e BENT-NH₂/15min, respectivamente (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Curvas experimentais da adsorção de Cu^{2+} para (a) BENT, (b) BENT-NH₂EG/5min e (c) BENT-NH₂/15min e ajustadas por regressão não linear aos modelos cinéticos (i) pseudo-primeira ordem e de (ii) pseudo-segunda ordem.



Assim, a bentonita natural mostrou adsorção de cobre pequena nas mesmas condições experimentais ($0,23 \text{ mmol g}^{-1}$) usadas para amostras silanizadas a pH 6,0 e os valores obtidos para as amostras modificadas foram maiores do que a CTC da bentonita precursora ($88 \text{ cmol (+) Kg}^{-1}$).

Os dados experimentais obtidos da adsorção foram ajustados por regressão não linear aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Os resultados podem ser observados na Figura 3.4 e os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 3.1. Com relação aos modelos cinéticos, os resultados mostraram que os dados experimentais foram melhores ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem para BENT e os sólidos modificados, conforme valores encontrados para o R^2 e o $q_{e,teo.}$ próximo do $q_{e,exp.}$

Tabela 3.1 - Parâmetros cinéticos da adsorção de Cu^{2+} em BENT, BENT-NH₂EG/5min e BENT-NH₂/15min a $298 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ obtidos através de regressão não-linear aos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Pseudo-primeira ordem				
Sólido	$q_{e(exp)}$ (mmol g^{-1})	k_1 (min^{-1})	$q_{e(cal)}$ (mmol g^{-1})	R^2
BENT	$0,23 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,00$	0,9994
BENT-NH ₂ EG/5min	$0,75 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,00$	$0,78 \pm 0,02$	0,9882
BENT-NH ₂ /15min	$1,03 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,00$	$1,08 \pm 0,04$	0,9820
Pseudo-segunda ordem				
Sólido	$q_{e(exp)}$ (mmol g^{-1})	k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e(cal)}$ (mmol g^{-1})	R^2
BENT	$0,23 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,25$	$0,24 \pm 0,01$	0,9897
BENT-NH ₂ EG/5min	$0,75 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,07$	0,9597
BENT-NH ₂ /15min	$1,03 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,15$	0,9514

As isotermas de equilíbrio (Figura 3.5) mostraram que as capacidades de adsorção foram mais pronunciadas e sugeriram adsorção mais intensa para BENT-NH₂/15min ($1,04 \text{ mmol g}^{-1}$) do que BENT-NH₂EG/5min ($0,75 \text{ mmol g}^{-1}$). Este resultado pode ser correlacionado com o maior grau de organofuncionalização obtido para a BENT-NH₂/5min.

Os resultados experimentais foram analisados utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin (Figura 3.5 e Tabela 3.2), sugerindo ajuste ao modelo de Langmuir indicando a formação de monocamadas de íons Cu (II) sobre a bentonita precursor e as

amostras modificadas, conforme valores maiores de R^2 e proximidade entre os $q_{e,teo}$ próximo do $q_{e,exp}$.

Figura 3.5 - Isotermas de equilíbrio para sorção de Cu (II) a 298 ± 1 K em pH 6 para (a) BENT, (b) BENT-NH₂EG/5min e (c) BENT-NH₂/15min ajustadas por regressão não linear aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

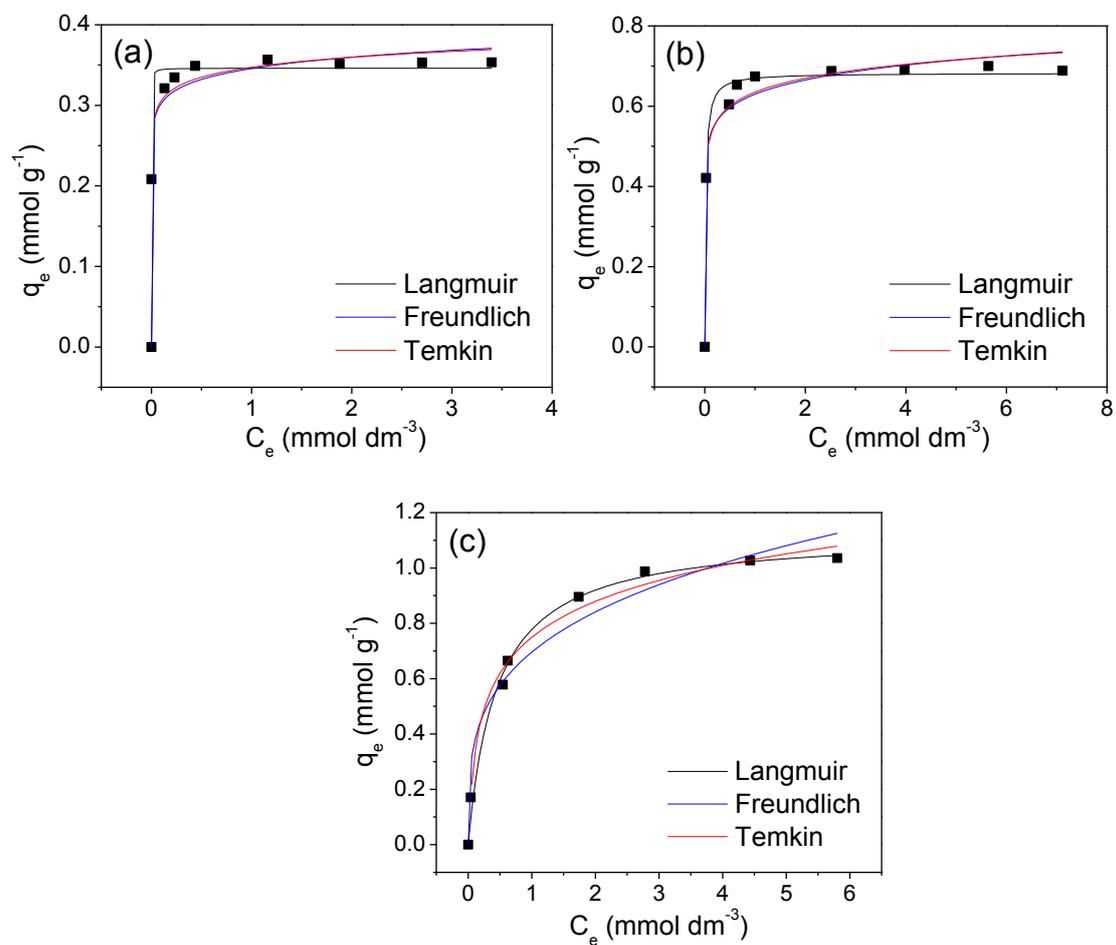


Tabela 3.2 - Parâmetros resultantes do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para isotermas de adsorção de cobre em BENT-NH₂/15min e BENT-NH₂/EG/5min a 298 ± 1

Langmuir				
Sólido	q _e (exp) (mmol g ⁻¹)	q _{max} (mmol g ⁻¹)	K _L (10 L mmol ⁻¹)	R ²
BENT	0,35 ± 0,02	0,34 ± 0,00	176,62 ± 25,13	0,9907
BENT-NH ₂ EG/5min	0,69 ± 0,03	0,68 ± 0,01	5,14 ± 0,75	0,9905
BENT-NH ₂ /15min	1,03 ± 0,05	1,13 ± 0,03	2,23 ± 0,27	0,9925
Freundlich				
Sólido	n	K _f (mmol g ⁻¹)(mmol dm ⁻³) ⁻ⁿ	R ²	
BENT	0,05 ± 0,00	0,34 ± 0,00	0,9808	
BENT-NH ₂ EG/5min	0,07 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,9713	
BENT-NH ₂ /15min	0,23 ± 0,01	0,73 ± 0,01	0,9242	
Temkin				
Sólido	b _T (10 ⁵ J mol ⁻¹)	A _T (L mmol ⁻¹)	R ²	
BENT	1,38 ± 0,14	2,75x10 ⁸ ± 5,26x10 ⁸	0,9879	
BENT-NH ₂ EG/5min	0,49 ± 0,07	3,06x10 ⁵ ± 5,58x10 ⁵	0,9792	
BENT-NH ₂ /15min	0,13 ± 0,00	54,24 ± 12,11	0,9903	
Langmuir				
Sólido	q _e (exp) (mmol g ⁻¹)	q _{max} (mmol g ⁻¹)	K _L (10 L mmol ⁻¹)	R ²
BENT	0,35 ± 0,02	0,34 ± 0,00	176,62 ± 25,13	0,9907
BENT-NH ₂ EG/5min	0,69 ± 0,03	0,68 ± 0,01	5,14 ± 0,75	0,9905
BENT-NH ₂ /15min	1,03 ± 0,05	1,13 ± 0,03	2,23 ± 0,27	0,9925
Freundlich				
Sólido	n	K _f (mmol g ⁻¹)(mmol dm ⁻³) ⁻ⁿ	R ²	
BENT	0,05 ± 0,00	0,34 ± 0,00	0,9808	
BENT-NH ₂ EG/5min	0,07 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,9713	
BENT-NH ₂ /15min	0,23 ± 0,01	0,73 ± 0,01	0,9242	
Temkin				
Sólido	b _T (10 ⁵ J mol ⁻¹)	A _T (L mmol ⁻¹)	R ²	
BENT	1,38 ± 0,14	2,75x10 ⁸ ± 5,26x10 ⁸	0,9879	
BENT-NH ₂ EG/5min	0,49 ± 0,07	3,06x10 ⁵ ± 5,58x10 ⁵	0,9792	
BENT-NH ₂ /15min	0,13 ± 0,00	54,24 ± 12,11	0,9903	

K e pH 6.

A BENT-NH₂/15min apresentou melhor eficiência, mostrando uma melhor capacidade de adsorção de cobre em menor tempo do que outros adsorventes como a bentonita pura ou diferentes argilominerais modificados com derivados amino (Tabela 3.3) (LEÓN et al., 2003; WANG et al., 2008; ZHOU et al., 2009; ANIRUDHAN et al., 2012; BERTAGNOLLI et al., 2011; PEREIRA et al., 2013; GLATSTEIN et al., 2015; EREN et al., 2008; OLU-OWOLABI et al., 2010), porém os estudos anteriores foram realizados em condições experimentais distintas daquelas adotadas neste trabalho, por exemplo, o pH básico favoreceu a presença de hidróxido de cobre.

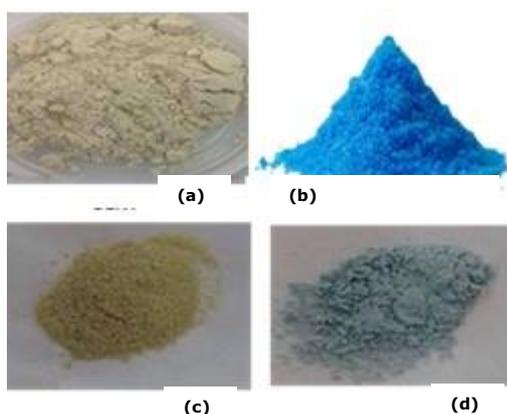
Tabela 3.3 - Capacidade máxima de adsorção (q) de Cu (II) (mg g⁻¹) a partir de solução aquosa para alguns adsorventes derivados de bentonita e montmorillonita.

Adsorvente	Condições	q (mg g ⁻¹)	Referência
Bentonita	1,0 g, 120 min, pH 5 e 298 K.	32,26	ANNA et al. 2015
Na-MMt	1,0 g, pH 2-10 e 298 K	268	YANG et al., 2015
Quitosana-MMt	pH 7, 60 min e 318 K.	239	EID et al, 2016
Bentonita Na	0,045g, 120, pH 6 e 298 K.	23,5	FERHANT et al., 2016
MMt, Quitosana-MMt	0,1 g, 120 min, pH 5,0 e 298 K	MMt (27,6) Quitosana-MMt (34,9)	HU et al, 2017
Bentonita pilaridada com óxido de alumínio	0,1g, 24 h, pH 6 – 8 e 298 K.	61,4	KUMARARAJA et al, 2017 ,
Celulose-bentonita	0,5 g, 30 mi, e 298 K.	35-40	ABD et al., 2018 ,
Bentonita surfactante catiônico	0,5 g, 10 min, pH 5 – 6 e 298 K	56,76	TOHDEE et al. 2018
Montmorillonita-KSF, MMt-Na e MMt-Ca	0,1 g, 100 min, pH 6-8 e 298 K.	KSF (0,86); MMt-Na (2,26) MMt-Ca (1,05)	ABDELLAUI et al., 2019
MMt arginina (Arg-Mt), (MMt-Na).	0,1 g, 30 min, pH 5 e 328 K.	MMt-Ca (23,9); MMt arginina (29,15)	CHU et al. 2019 in press.
Bentonita aminopropil (NH ₂ -Bent), Bentonita propiletilenodinanino (En-Bent) e propildietilenotriamino (Dien-Bent)	0,200 g, 120 min, pH 6-8 e 298 K.	NH ₂ -Bent/E (88,29); En-Bent (57,50); Dien-Bent (38,59)	KOSTENKOA et al. 2019
Lignina-MMt	0,1 g, 300 min, pH 5 e 303 K.	74,35	SUN et al., 2019.

3.3.2 Caracterização de sólidos após adsorção de cobre

Os sólidos contendo Cu (II) adsorvido foram analisados por difratometria de raios X, espectroscopia UV-Vis e XPS, a fim de verificar possíveis alterações estruturais das matrizes após a sua interação com o cátion metálico e inferir sobre o mecanismo de interação (Figura 3.6).

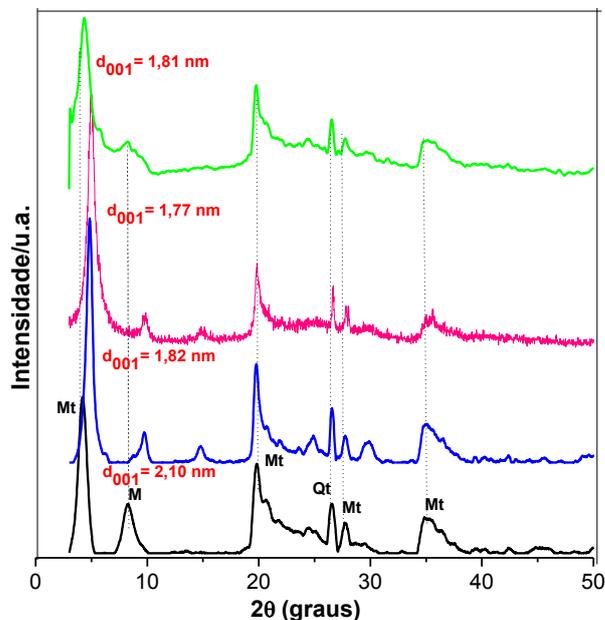
Figura 3.6 - Imagens da (a) BENT, (b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (c) BENT/ Cu^{2+} e (d) BENT-NH₂/5min/ Cu^{2+} .



3.3.2.1 Difratometria de raios X

Os padrões de DRX da amostra após interação com cobre (Figura 3.7) foram mantidos sem alteração nos espaçamentos basais iniciais para ambas as amostras modificadas sugerindo que os espaços disponíveis entre as lamelas foram mantidos, o que sugere que não houve deslocamento de espécies originariamente presentes entre as lamelas como água, por exemplo.

Figura 3.7 - Difratoogramas de raios X das amostras antes e após adsorção de cobre (II) (a) BENT-NH₂/15min, (b) BENT-NH₂/EG/5min, (c) BENT-NH₂/15min/Cu²⁺ e (d) BENT-NH₂/EG/5min/Cu²⁺.



3.3.2.2 Espectroscopia UV-Vis

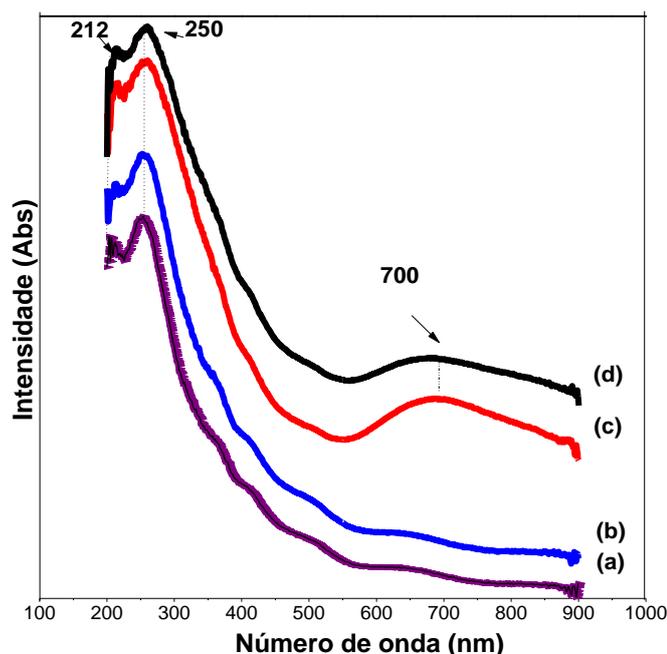
Após adsorção de cobre, os sólidos foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis. A posição das bandas depende da coordenação dos cátions metálicos (STAWINSKI et al., 2016), por exemplo, a banda abaixo de 250 nm é atribuída a íons de cobre em ambiente de tetracoordenação e a entre 250-300 nm refere-se ao cobre hexacoordenado (STAWINSKI et al., 2016).

Para o sólido natural, o espectro sólido UV-Vis mostrou bandas a 212 e 250 nm, que foram atribuídas à transferência de carga do oxigênio para silício e oxigênio para alumínio, respectivamente (Figura 3.8) (STUCKI, 2013).

Após a adsorção de cobre, os espectros UV-Vis dos sólidos silanizados não apresentaram mudanças significativas nas bandas associadas ao sólido, porém uma nova absorção foi detectada em torno de 700 nm, o que foi atribuído ao Cu (II). Os padrões de absorção eletrônica para os cátions de cobre (II) dependem do tipo de sólido ou soluções, também da natureza do solvente e concentração da solução (BUKALOV et al., 2015). O nitrogênio do grupo amino tem um par de elétrons disponíveis que pode formar ligações

covalentes coordenadas com cátions de cobre (FUTALAN et al., 2011). A banda de energia mais baixa está relacionada às transições d-d na região 700-720 nm para as moléculas com geometria quadrado-planar e 750-780 nm para aquelas com distorção (BUKALOV et al., 2015).

Figura 3.8 - Espectros UV-Vis das amostras sólidas de (a) BENT-NH₂/15min, (b) BENT-NH₂/EG/5min, (c) BENT-NH₂/15min/Cu²⁺ e (d) BENT-NH₂EG/5min/Cu²⁺.



3.3.2.3 Análise de XPS

Os resultados de XPS são apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10. De um lado, os picos em 934 eV e 954 eV podem ser atribuídos ao duplete de 2p_{3/2} e 2p_{1/2} de Cu (I), sendo que o pico em 934 eV refere-se aos grupos NH₂Cu²⁺ ou (NH₂)₂Cu²⁺ e em 954 eV ao Cu (II). A banda próxima do pico em 954 eV é característica do estado de oxidação (+2) do Cu (2p_{1/2}). Os outros picos correspondem aos principais duplete e satélites de estado final excitado do Cu (II) em bentonita modificada com silano. Por outro lado, observa-se dois picos em 398 eV e 400 eV correspondendo aos grupos R-NH-Cu ou R-NH₂-Cu²⁺ (Figura 3.10).

Figura 3.9- Espectros de XPS de Cu2p de (a) BENT-NH₂/15min/Cu²⁺ e (b) BENT-NH₂/EG/5min/Cu²⁺.

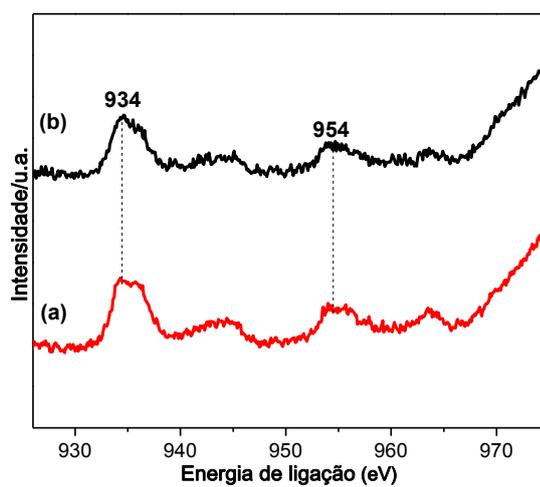
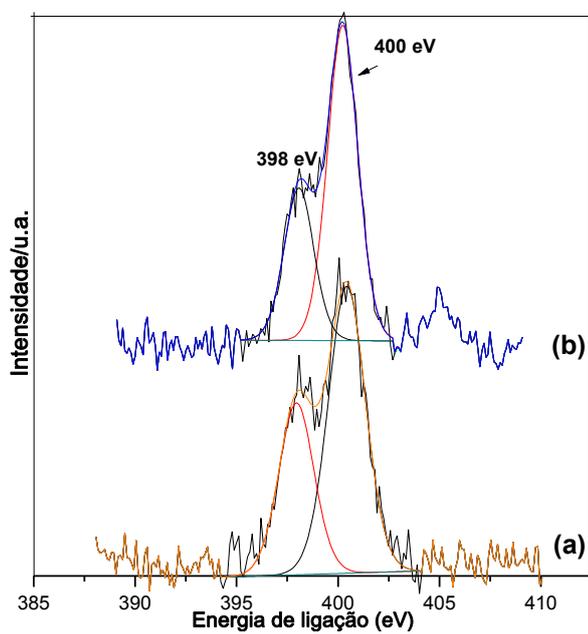
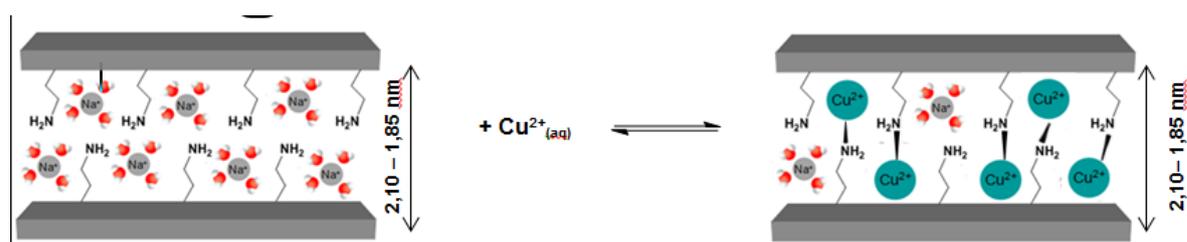


Figura 3.10 - Espectros de XPS (N1s) de (a) BENT-NH₂/15min/Cu²⁺ e (b) BENT-NH₂/EG/5 min/Cu²⁺.



Com base nos resultados sugere-se a formação de complexos interlamelares entre o cobre e os grupos nitrogenados (Figura 3.11) nos quais um par de elétrons não compartilhados dos átomos de N se liga ao Cu (II) (RUDRAKE et al., 2009; JIANG et al., 2014; SANTOS et al., 2016). Considerando ainda os sinais de XPS e que a concentração de grupos amino está na região interlamelar, é razoável admitir a formação desses complexos, embora sem alterações no espaço basal, como observado nos resultados de DRX.

Figura 3.11 - Representação dos sólidos silanizados antes e depois da adsorção de Cu (II), ilustrando a formação de amino complexos interlamelares.



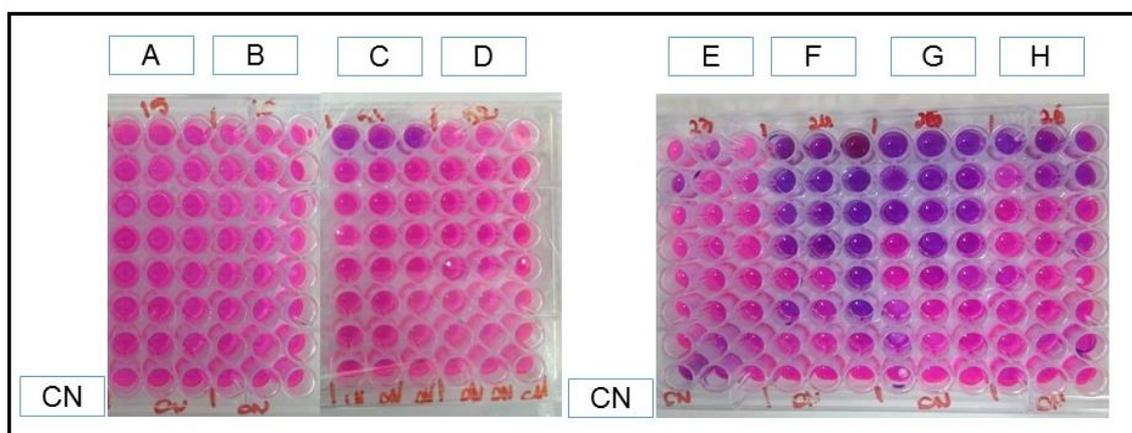
Fonte: Dados da pesquisa (2019).

3.4 Avaliação da atividade antimicrobiana em bentonita silanizada/Cu²⁺

Com o objetivo de estudar a atividade antimicrobiana dos sólidos contendo Cu(II), foram analisadas as amostras BENT, BENT/Cu²⁺, BENT-NN₂EG/5min/Cu²⁺ e BENT-NH₂/15min/Cu²⁺ a partir da obtenção da concentração inibitória mínima (CIM), sendo determinada pela ausência de crescimento nos micropoços das placas de microdiluição, com auxílio do indicador resazurina (Figura 3.12).

Os materiais orgonafuncionalizados e modificados com cobre também mostraram ação antimicrobiana para a bactéria *S. aureus*. Como a bentonita bruta não apresentou atividade inibitória no presente teste para ambas as bactérias testadas, estes resultados confirmam a ação antimicrobiana do íon de cobre em conjunto com o argilomineral, que corrobora com trabalhos anteriores (RAI et al, 2009; DRELICH et al, 2011; HUNDÁKOVÁ et al., 2013; TAMAYO et al, 2016).

Figura 3.12 - Teste de Concentração Inibitória Mínima (CMI), em mg.cm^{-3} apresentados em microplacas de diluição, com diluição seriada no decorrer das colunas verticais e último micropoço utilizado como controle de crescimento bacteriano (CN), para espécie *E. coli*, pelos seguintes sólidos: a) BENT; b) BENT/ Cu^{2+} ; c) BENT- $\text{NH}_2/15\text{min}/\text{Cu}^{2+}$; d) BENT- $\text{NH}_2\text{-EG}/5\text{min}/\text{Cu}^{2+}$ e para espécie *S. aureus* e) BENT; f) BENT/ Cu^{2+} ; g) BENT- $\text{NH}_2/15\text{min}/\text{Cu}^{2+}$; h) BENT/ $\text{NH}_2\text{-EG}/5\text{min}/\text{Cu}^{2+}$.



Ressalta-se que os menores valores de CIM foi para BENT/ Cu^{2+} e os maiores valores de CIM foram para sólido BENT- $\text{NH}_2\text{EG}/5\text{min}/\text{Cu}^{2+}$ em inibição a *S.aureus*. Os resultados mostraram ainda que os materiais em estudo apenas a amostra BENT- $\text{NH}_2/15\text{min}/\text{Cu}^{2+}$ apresentou atividade bactericida frente à bactéria *E. coli*. Esse resultado pode está associado à maior quantidade de cobre nessa amostra, o que é um resultado extremamente promissor tendo em vista se tratar de uma bactéria *gran negativa*.

Tabela 3.4 - Concentrações inibitórias mínimas (CIM) em $\mu\text{g.cm}^{-3}$ da bentonita bruta e das matrizes organofuncionalizadas e modificadas com cobre.

Sólido	CIM ($\mu\text{g/mL}$)	CIM ($\mu\text{g/mL}$)
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
BENT	*NI	*NI
BENT/ Cu^{2+}	*NI	62,5
BENT/ $\text{NH}_2/15\text{min}/\text{Cu}^{2+}$	1000	125
BENT/ $\text{NH}_2\text{EG}/5\text{min}/\text{Cu}^{2+}$	*NI	1000

*NI: Não apresentaram atividade inibitória de crescimento bacteriano.

Embora nesse trabalho, os mecanismos de interação entre as bactérias e as matrizes não tenham sido avaliados, é importante ressaltar que a literatura aponta que atividade biocida do cobre (II) frente a bactérias depende da espécie específica de microrganismo e à disposição do íon metálico. Em resumo ação bactericida do cobre (II) centra-se na interação do mesmo com componentes da membrana bacteriana, como lipoproteínas e fosfolípidos, causando alteração na morfologia e lise celular. Ao penetrar no ambiente intracelular o cobre(II) pode causar desnaturação de proteínas citoplasmáticas locais reagindo de forma descontrolada com diversas organelas e comprometendo funções vitais da bactéria. Além disso, os íons metálicos podem interagir com o DNA e RNA bacteriano impedindo a replicação da bactéria (RAI *et al*, 2009; ROY *et al.*, 2017; TAMAYO *et al*, 2016). Esses mecanismos podem ocorrer simultaneamente e dão a este íon metálico ação antibacterina interessante.

3.5 Conclusões

Os materiais silanizados e com maior imobilização de APTMS obtidos em diferentes tempos reacionais foram efetivos na adsorção de cobre. As amostras de aminobentonita removeram cobre de um meio aquosa a pH 6. A sorção de Cu (II) em sólidos silanizados apresentou melhores capacidades máximas de sorção para BENT-NH₂/15min (1,04 mmol g⁻¹) e BENT-NH₂EG/5min (0,75 mmol g⁻¹) do que a bentonita pura e outros argilominerais relatados na literatura e silanizados por métodos convencionais.

Os materiais orgonafuncionalizados e modificados com cobre também se destacaram com potencial antimicrobiano. Para a inibição frente à bactéria gran positiva *S.aureus* todas as amostras contendo cobre apresentaram resultados favoráveis, sendo a BENT-NH₂EG/5min/Cu²⁺ com valor de CIM de 1000 µg/mL. É importante frisar que a amostra que obteve maior adsorção de cobre, BENT-NH₂/15min, apresentou atividade antibacteriana também frente à bactéria *E. coli* (bactéria gran negativa).

Capítulo IV – Avaliação das bentonitas na adsorção de corante

4.0 INTRODUÇÃO

Uma das preocupações ambientais é a água residual contendo corante da indústria têxtil. O processo de tingimento têxtil geralmente usa derivados orgânicos que acabam em grandes quantidades em recursos hídricos naturais. Toneladas de corantes e pigmentos são produzidas anualmente e mais de 10% persistem nos efluentes industriais (KATHERESAN et al., 2018; SANCHEZ et al., 2018). O descarte desses corantes para os rios e lagos pode causar graves danos ao meio aquático e aos seres humanos devido aos efeitos mutagênicos e cancerígenos (AGUIAR et al., 2017).

O uso de corantes na indústria têxtil gera efluentes altamente coloridos que provocam inúmeros problemas operacionais no tratamento de águas residuais devido à alta demanda biológica de oxigênio (DBO) e alta demanda química de oxigênio (OZTURK et al., 2009). Além disso, a presença de metal juntamente com os corantes das águas residuais pode provocar inibição microbiana (SINGH et al., 2009^{a,b}, AGUIR et al., 2016;).

Os corantes produzem cor na água, sendo um poluente visível, que irá persistir no fluxo de água. A cor adquirida pelo corpo de água irá inibir o crescimento de plantas aquáticas, reduzindo a penetração de luz solar, e assim, afetando a atividade fotossintética normal das plantas. Além disso, devido à alta capacidade de absorção de energia solar na faixa visível do espectro, a água colorida limita a biota aquática a uma pequena profundidade, diminuindo conseqüentemente a capacidade de fluxo de água. Por isso, é de grande importância fornecer tratamento de resíduos para as indústrias a fim de minimizar o efeito dessas substâncias nos efluentes antes do descarte (KAUSHIK et al., 2009).

O tratamento das águas residuais depende do comportamento físico-químico do corante, bem como a tecnologia de tratamento selecionada (AGUIAR et al., 2017). Embora existam várias técnicas disponíveis para o tratamento de corantes, tais como biodegradação, oxidação química, fotodegradação eletroquímica, etc, a maioria destes métodos não é totalmente viável. A principal razão é porque os corantes orgânicos são substâncias de estruturas aromáticas complexas, constituídas por dois componentes principais: o cromóforo que é o grupo responsável pela cor e o auxócromo que é o grupo responsável pela afinidade com as fibras (FERRARI et al., 2013). Sendo assim, os corantes possuem alta resistência a muitos produtos químicos, agentes oxidantes, calor e biodegradação (KAUSHIK et al., 2009).

Muitos dos corantes liberados e seus produtos de decomposição são tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos a formas de vida, principalmente por causa de seus resíduos carcinogênicos, como a benzidina, naftaleno e outros compostos aromáticos (SUTEU et al., 2009; ZAHARIA et al., 2009; 2012). A adsorção pode ser considerada uma solução para remoção de cor de águas residuais e efluentes de corantes (HUBBE et al., 2012). Observou-se que adsorventes contendo grupos amina tendem a ter uma capacidade de adsorção significativamente maior em corantes ácidos (GÖK et al., 2010; 2012; MONTEIRO et al., 2014; DOTTO et al., 2016).

A exploração de alternativas baratas e eficazes para a remoção de corantes a partir de águas residuais é foco de intensa pesquisa, dos quais os argilominerais são fortes candidatos devido a sua abundância no meio ambiente, baixo custo e alta capacidade adsortiva (KAUSAR et al., 2018). Os argilominerais aplicados em adsorção de corantes em solução aquosa consistem em dois tipos: argilas naturais e argilas organicamente modificadas ou argilas organofílicas. Para a argila natural, a carga negativa da estrutura lhe dá a capacidade de trocar espécies carregadas positivamente pela substituição dos cátions trocáveis no espaço interlamelar sendo, portanto muito utilizada para interação com corantes catiônicos. No entanto, a argila natural geralmente tem baixa capacidade de adsorção de corantes aniônicos devido à mesma natureza da carga de superfície. Assim o uso de argilas organofílicas é uma alternativa e por isso, têm sido empregadas como adsorventes não só de corantes, mas de outros poluentes (WANG et al., 2011). Os argilominerais têm sido usados para remoção de corantes catiônicos e aniônicos. No entanto, a capacidade de adsorção de corantes básicos é maior do que para os ácidos (NGULUBE et al., 2017).

Um dos sólidos lamelares bastante investigados em processos adsortivos é a montmorillonita, cujas modificações químicas foram propostas na literatura a fim de obter maiores taxas de remoção de corantes (ÖZCAN et al., 2007; GÖK et al., 2010; LI et al., 2010; BELHOUCHE et al., 2017; BHATTACHARYYA e RAY, 2014; DOTTO et al., 2016).

A fim de estudar a interação de um composto orgânico com os sólidos modificados com silano utilizando os solventes polares e apolares, foi realizada a adsorção de corante reativo violeta 5R em BENT-NH₂/HEX, BENT-NH₂/TOL e BENT-NH₂/EG, já que essas amostras silanizadas foram preparadas com solventes e obtiveram melhores resultados em quantidade imobilizada de APTMS quando na irradiação de 5 min. Neste trabalho, a bentonita sódica não apresentou afinidade com o corante aniônico devido à sua superfície carregada

negativamente. Portanto, as amostras obtidas em diferentes solventes com alta quantidade de silano foram utilizadas para remoção de corante. Experimentos testando adsorção de corante violeta 5R em BENT-NH₂/HEX, BENT-NH₂/TOL e BENT-NH₂/EG foi realizada pela primeira vez, sendo os parâmetros chave que influenciam na retenção corante e a superfície dos materiais foram avaliados.

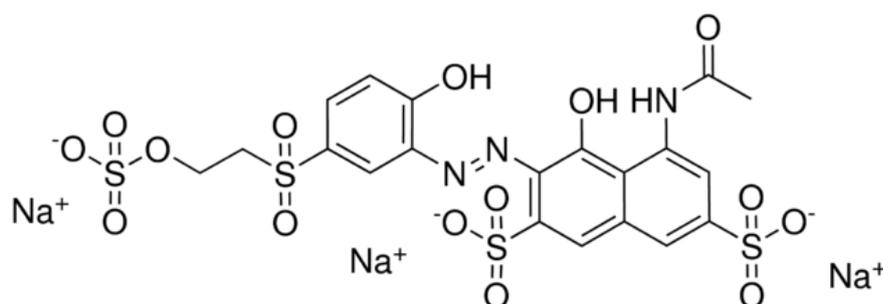
4.1 OBJETIVOS

- Aplicar as bentonitas modificadas na adsorção de corante aniônico verificando as influências de pH, tempo de contato e concentração inicial do corante;
- Aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio aos dados da adsorção.

4.2 METODOLOGIA

O corante têxtil utilizado foi corante reativo violeta 5R (Figura 4.1), trisódio (3Z)-5-acetamida-3-[[2-hidroxi-5-(2-sulfonato oxietil sulfonil) fenil] hidrazinilideno]-4-oxonaftaleno-2,7-disulfonato - C₂₀H₁₆N₃Na₃O₁₅S₄, com massa molecular de 735,6 g mol⁻¹ e λ_{max} = 559 nm, fornecido gratuitamente pela Coteminas S.A., João Pessoa/PB. O mesmo foi utilizado sem purificação prévia na forma de solução aquosa com água deionizada.

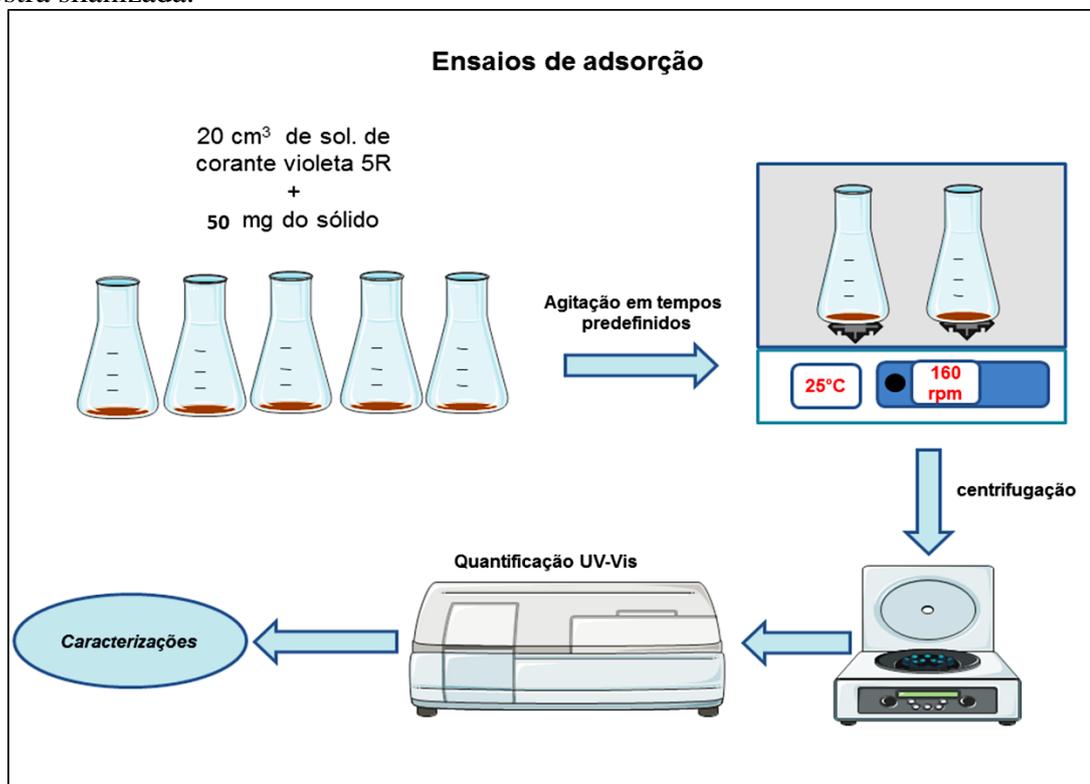
Figura 4.1 - Estrutura do corante reativo violeta 5R.



4.2.1. Ensaio de adsorção de corante

Primeiramente, verificou-se a influência do pH na adsorção do corante reativo violeta 5 R na faixa de pH entre 2-11, no qual uma alíquota de 20 mL da solução do corante a 500 mg L⁻¹ foi adicionada em 50 mg do sólido modificado. A suspensão foi agitada a 160 rpm em mesa agitadora por 24 h a 298 ± 1 K sendo o sólido separado por centrifugação (Figura 4.1). As concentrações do corante nas soluções antes e após adsorção foram determinadas em um espectrofotômetro (Shimadzu, modelo TCC-240) com monitoramento no comprimento de onda de 559 nm. A quantidade de corante retida no material, q (mg g⁻¹), foi calculada usando a equação 3.1.

Figura 4.2 - Esquematização de ensaio de adsorção do corante reativo violeta 5 R com a amostra silanizada.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Foram utilizadas as melhores condições de pH para a realização do estudo cinético para a adsorção, variando o tempo reacional entre 5 e 360 minutos, pH 2 a 298 ± 1 K. Por conseguinte para cada período de adsorção, foram retiradas alíquotas das amostras, sendo as concentrações finais analisadas conforme descrito anteriormente.

Para a isoterma de equilíbrio, variou-se as concentrações do corante de 20 a 500 mg L⁻¹ sob condições ótimas de pH e tempo, pré-estabelecidas.

4.2.2 Tratamento dos dados de adsorção

Todas as equações aplicadas foram descritas no item 3.2.1.1

4.2.4 Técnicas de caracterização

Os diversos sólidos contendo corante aniônico foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia FTIR e espectroscopia UV-Vis nas mesmas condições descritas no item 2.2.6 do capítulo II.

4.2.4.1 Espectroscopia UV-Vis no estado sólido

Os materiais obtidos após a adsorção de corante violeta 5R foram caracterizados por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo UV-2550 no intervalo de 195-905 nm.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Adsorção de corante reativo violeta 5R

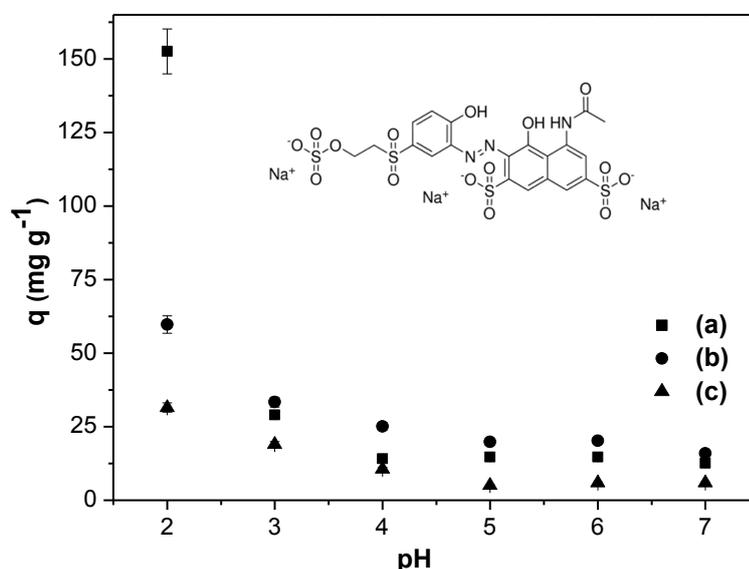
4.3.1.1 Efeito do pH

O estudo da influência do pH na sorção do corante têxtil em BENT-NH₂/HEX, BENT-NH₂/TOL e BENT-NH₂/EG foi realizado, pois um dos fatores que afeta o processo de adsorção é o pH, uma vez que determina o grau de distribuição das espécies químicas, governa as interações eletrostáticas entre as espécies presentes na solução e influencia a superfície. O efeito do pH na adsorção do corante depende do adsorvente, pois as cargas da

superfície variam de sólido para sólido, já que cada adsorvente possui sua respectiva composição química (GÖK et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

O efeito do pH na adsorção do corante reativo violeta 5R em BENT-NH₂/HEX, BENT-NH₂/TOL e BENT-NH₂/EG a 298 ± 1 K é mostrado na Figura 4.3. À medida que diminui o pH na faixa de 2 a 3, ocorre um aumento na capacidade de adsorção do corante reativo violeta 5R, possivelmente porque em meio ácido, o sólido modificado é carregado positivamente devido à protonação dos grupos amino presentes na estrutura do silano e grupos Si-O da bentonita (MONTEIRO et al., 2014). Deste modo, ocorre a interação desses grupos com o corante aniônico (Figura 4.3), obtendo maior capacidade adsortiva em pH 2 para as amostras investigadas (DOTTO et al., 2016).

Figura 4.3 - Efeito do pH na capacidade de adsorção do corante reativo violeta 5R para as amostras (a) BENT-NH₂/EG, (b) BENT-NH₂/HEX e (c) BENT-NH₂/TOL a 298 ± 1 K. A imagem inserida no topo é a estrutura do corante reativo violeta 5 R.

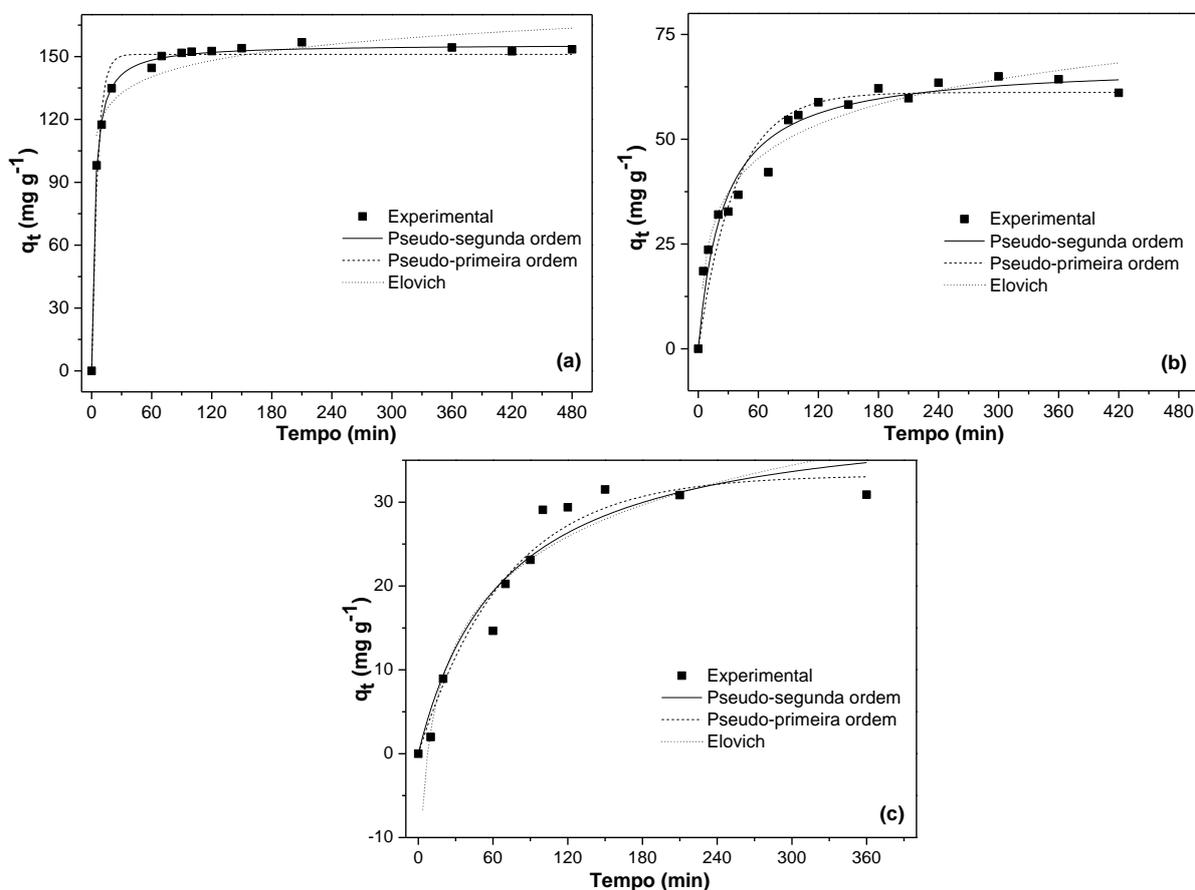


4.3.1.2 Efeito do tempo

A influência do tempo de contato foi verificada através de ensaios até 480 min, conforme resultados na Figura 4.4. No caso da BENT-NH₂/EG, a adsorção aumentou rapidamente durante os estágios iniciais atingindo 98 mg g⁻¹ (corante/bentonita funcionalizada) após 5 min. Depois de 20 min, a quantidade de corante adsorvida cresceu cerca de 135 mg g⁻¹, correspondendo a um aumento de quase 70% nos cinco minutos iniciais. A quantidade

adsorvida permaneceu praticamente constante após 70, 180 ou 150 min para BENT-NH₂/EG, BENT-NH₂/HEX e BENT-NH₂/TOL, respectivamente (Figura 4.4). A quantidade de moléculas orgânicas protonadas resulta em uma maior capacidade de adsorção e induz ao aumento do espaçamento entre as camadas. As moléculas de corante podem acessar facilmente os sítios de adsorção ativos. Além disso, a presença de moléculas de solventes orgânicos como o etilenoglicol melhorou a adsorção, uma vez que favorece a ligação de hidrogênio entre as moléculas de corante e os grupos O-H do solvente.

Figura 4.4 - Efeito do tempo de contato na adsorção de violeta reativo 5R sobre (a) BENT-NH₂/EG, (b) BENT-NH₂/HEX e (c) BENT-NH₂/TOL e os correspondentes ajustes não lineares dos modelos cinéticos.



O ajuste não linear dos dados experimentais obtidos para a adsorção do corante aniônico foi aplicado para os modelos cinéticos de pseudo-primeiro ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Pode-se observar que os dados foram melhores ajustados ao modelo de

pseudo-segunda ordem, com exceção da BENT-NH₂/TOL (Tabela 4.1). Além disso, em geral, ocorreu uma pequena discrepância entre a quantidade adsorvida experimentalmente por grama de adsorvente, $q_{e,exp}$, quando comparado com a quantidade calculada obtida do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, $q_{e,cal}$, indicando um bom ajuste dos dados.

A quantidade alta de grupos orgânicos imobilizados em BENT-NH₂/EG parece melhorar a adsorção dos corantes. Além disso, a presença do grupo hidroxila nas cadeias da EG provavelmente influenciam as interações com o corante e, portanto, na quantidade adsorvida.

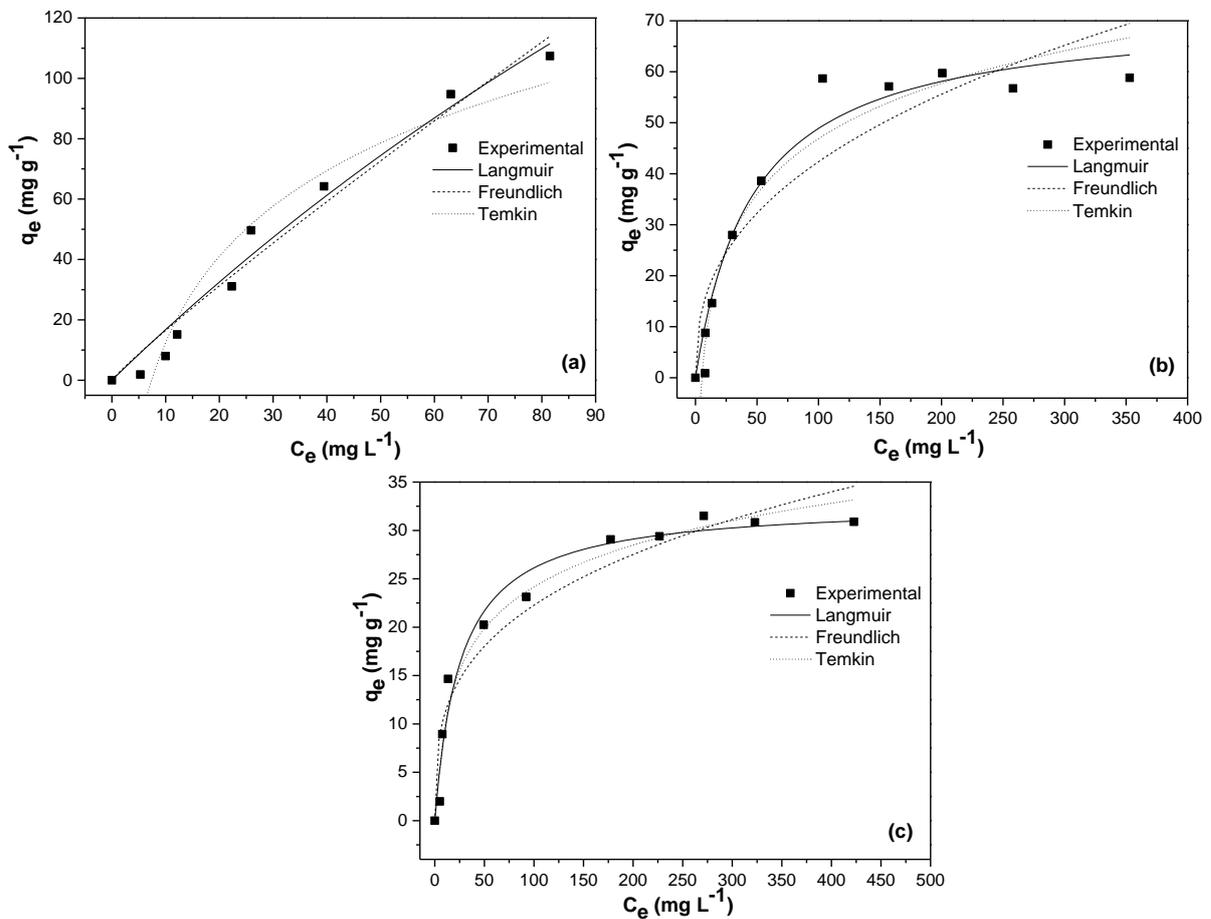
Tabela 4.1 - Parâmetros cinéticos da adsorção de corante aniônico em BENT-NH₂/HEX, BENT-NH₂/TOL e BENT-NH₂/EG a 298 ± 1 K, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Pseudo-segunda ordem				
Adsorvente	$q_{e(exp)}$ (mg g⁻¹)	k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹)	$q_{e(cal)}$ (mg g⁻¹)	R^2
BENT-NH ₂ /EG	156,8	0,0021	155,86	0,9980
BENT-NH ₂ /HEX	60,9	0,0006	68,05	0,9640
BENT-NH ₂ /TOL	30,9	0,0004	39,47	0,9749
Pseudo-primeira ordem				
Adsorvente	$q_{e(exp)}$ (mg g⁻¹)	k_1 (min⁻¹)	$q_{e(cal)}$ (mg g⁻¹)	R^2
BENT-NH ₂ /EG	156,8	0,1760	151,06	0,9813
BENT-NH ₂ /HEX	60,9	0,0271	61,16	0,9299
BENT-NH ₂ /TOL	30,9	0,0150	32,07	0,9904
Elovich				
Adsorvente	$q_{e(exp)}$ (mg g⁻¹)	α (mg g⁻¹ min⁻¹)	β (g mg⁻¹)	R^2
BENT-NH ₂ /EG	156,8	5,29	0,0895	0,9667
BENT-NH ₂ /HEX	60,9	9,47	0,0854	0,9622
BENT-NH ₂ /TOL	30,9	1,28	0,1120	0,9697

4.3.1.3 Efeito da concentração do corante

As isotermas de equilíbrio (Figura 4.5) resultaram em valores máximos de adsorção em torno de 107,4; 59,7 e 31,5 mg g^{-1} para BENT-NH₂/EG, BENT-NH₂/HEX e -NH₂/TOL, respectivamente. Estes resultados demonstraram uma boa capacidade de adsorção em comparação com outros adsorventes usados na remoção do corante reativo violeta 5R em solução aquosa: carvão ativado na casca da vagem de cacau (70 mg g^{-1} , a pH 3, 200 min) (BELLO et al., 2011); carvão ativado de casca de laranja (9,5 mg g^{-1} em pH 8, 60 min); (HASHEMIAN et al., 2013); mesocarpo de coco (0,857 mg g^{-1} , a pH 6, 30 min) (VIEIRA et al., 2009), bentonita porosa heteroestruturas (127,07 mg g^{-1} e 185,7 mg g^{-1}) (AGUIAR et al., 2017) e hidróxido duplo lamelar (150 mg g^{-1}) (PAHALAGEDARA et al., 2014).

Figura 4.5 - Efeito da concentração inicial do corante reativo violeta 5R no processo de adsorção em (a) BENT-NH₂/EG, (b) BENT-NH₂/HEX e (c) BENT-NH₂/TOL dos ajustes não lineares dos modelos das isotermas. Condições adsorventes massa de 50,0 mg; pH 2,0 e usando um tempo de contato de 2 h a 298 K.



A adsorção de corante foi maior para BENT-NH₂/EG, provavelmente devido à presença do grupo hidroxila no solvente. Como já foi explicado anteriormente, além dos grupos orgânicos aminopropil no espaço interlamelar há a presença de moléculas de etilenoglicol, diferentemente dos outros solventes. Nesse caso o arranjo é em bicamadas, no entanto, os resultados da adsorção demonstraram que o arranjo não afetou a interação com o corante.

Os dados experimentais foram ajustados de forma não-linear aos modelos de equilíbrio, embora o método empírico destes modelos não refletiu sobre o mecanismo de adsorção, fornecerão informações úteis sobre a interpretação do processo de adsorção. Portanto, os dados de adsorção do corante reativo violeta 5R foram testados junto aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin (Figura 4.5, Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Parâmetros e coeficientes de regressão (R^2) não linear para modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para isotermas de adsorção do corante violeta 5R em aminobentonitas a 298 ± 1 K e pH 2.

Langmuir				
Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2
BENT-NH ₂ /EG	166,16	0,0535	0,1866	0,9961
BENT-NH ₂ /HEX	71,64	0,0215	0,3104	0,9608
BENT-NH ₂ /TOL	68,90	0,0239	0,2102	0,9889
Freundlich				
Adsorvente	n_f	K_f (L g^{-1})	R^2	
BENT-NH ₂ /EG	2,76	27,51	0,9685	
BENT-NH ₂ /HEX	2,55	6,95	0,8648	
BENT-NH ₂ /TOL	3,15	10,23	0,9277	
Temkin				
Adsorvente	A_T (L mg^{-1})	b_T (J mol^{-1})	R^2	
BENT-NH ₂ /EG	0,60	16,55	0,9938	
BENT-NH ₂ /HEX	0,19	36,39	0,9524	
BENT-NH ₂ /TOL	0,25	39,62	0,9706	

Os coeficientes de correlação foram obtidos a partir dos modelos não lineares o modelo de Langmuir, exceto pela adsorção do corante em BENT-NH₂/TOL, houve um melhor ajuste com o modelo Temkin. Ambos os modelos de Temkin e Langmuir consideram que uma monocamada é formada no processo de adsorção. Para os processos de adsorção acima referidos, valores de R_L estão dentro do intervalo que considera adsorção favorável ($0 < R_L < 1$) (Tabela 4.2).

Com estas isotermas, foi possível obter o coeficiente de correlação, R², próximo da unidade para cada modelo, mostrando a qualidade do ajuste. Estes modelos encontrados na literatura e são muito utilizados para sistemas de adsorção de corante (LI et al., 2010, DOTTO et al., 2016; HU et al., 2017).

4.3.2 Caracterização dos sólidos após adsorção de corante aniônico

O sólido contendo o corante aniônico adsorvido foi analisado por espectroscopia UV-Vis, difratometria de raios X e por espectroscopia FTIR, a fim de verificar possíveis alterações estruturais dos sólidos após a sua interação com o corante. O aspecto dos sólidos antes e após interação com o corante pode ser visualizada na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Imagens das amostras de (a) BENT, (b) corante violeta 5R, (c) BENT-NH₂/HEX/violeta5R e (d) BENT-NH₂/EG/violeta 5R.

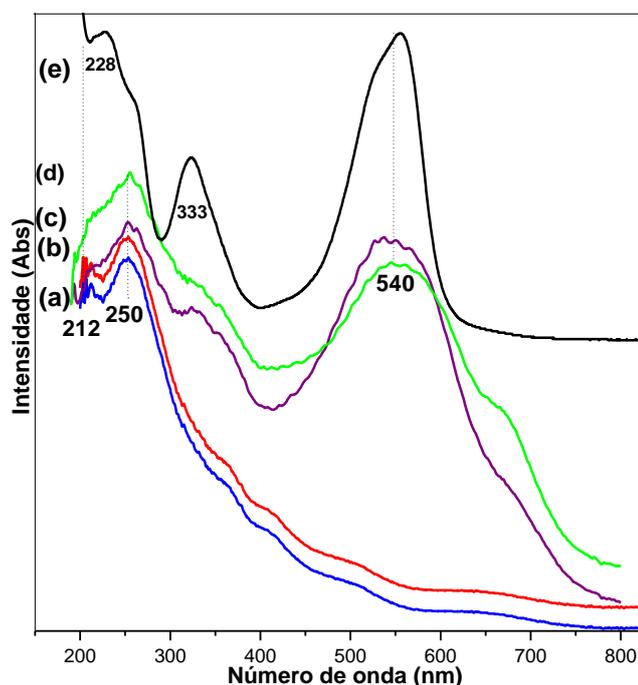


4.3.2.1 Espectroscopia UV-Vis

O corante aniônico adsorvido em bentonitas silanizadas foi avaliado por espectroscopia UV-Vis (Figura 4.7). Os espectros de UV-Vis no estado sólido das amostras antes e após a interação com o corante, apresentaram bandas de intensidade de 212 e 250 nm para a bentonita pura, que foram atribuídas à transferência de carga do oxigênio para silício e oxigênio para alumínio, respectivamente (ZAKI et al., 1997). Para a amostra obtida em tolueno, o estudo não foi realizado devido à baixa quantidade de corante adsorvida.

Para BENT-NH₂/HEX e BENT-NH₂/EG, os espectros de UV-Vis mostraram novas bandas em 333 e 540-700 nm, atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos orbitais do corante (MONTAGNER et al., 2011; EL-HASHANI et al., 2015).

Figura 4.7 - Espectros de UV-Vis da (a) BENT-NH₂/HEX, (b) BENT-NH₂/EG, (c) BENT-NH₂/HEX/violeta 5R, (d) BENT-NH₂/EG/violeta 5R e (e) corante reativo violeta 5R a pH 2.

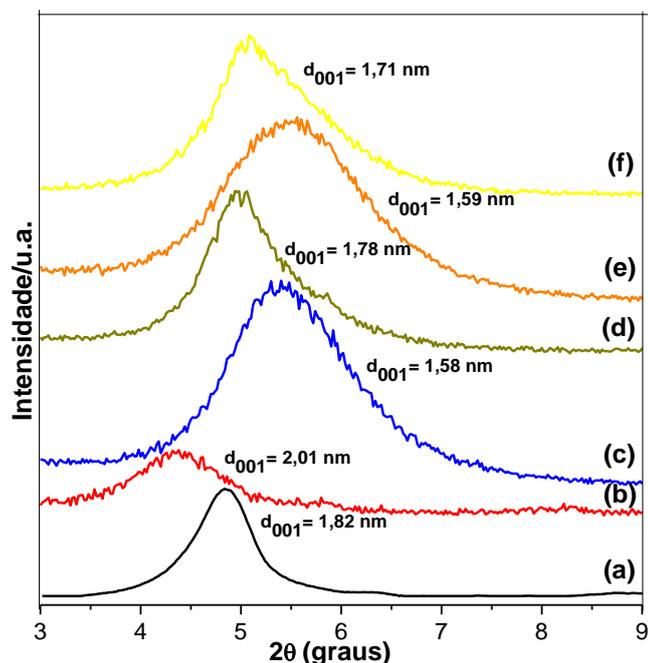


4.3.2.2 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X (Figura 4.8) dos sólidos puro e modificados antes e depois da remoção do corante mostraram um aumento no espaçamento basal de 1,78 nm para 2,01 nm para BENT-NH₂/EG; 1,58 para 1,78 nm para BENT-NH₂/HEX e de 1,59 para 1,71

para BENT-NH₂/TOL, respectivamente, indicando que as moléculas de corante foram intercaladas na região interlamelar das amostras silanizadas.

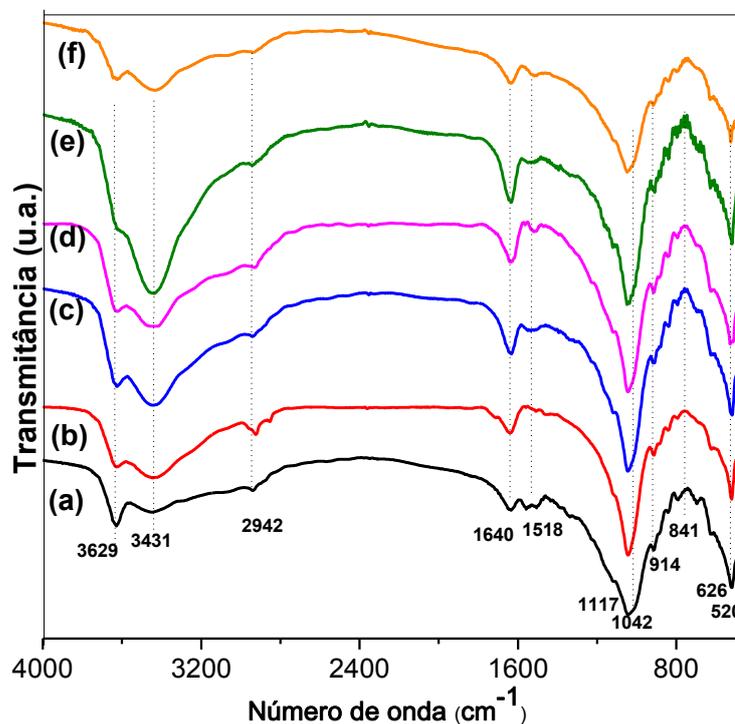
Figura 4.8 - Difratoogramas de DRX para amostras de (a) BENT-NH₂/EG, (b) BENT-NH₂/EG/violeta 5R, (c) BENT-NH₂/HEX, (d) BENT-NH₂/HEX/violeta 5R, (e) BENT-NH₂/TOL e (f) BENT-NH₂/TOL/violeta 5R.



4.3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

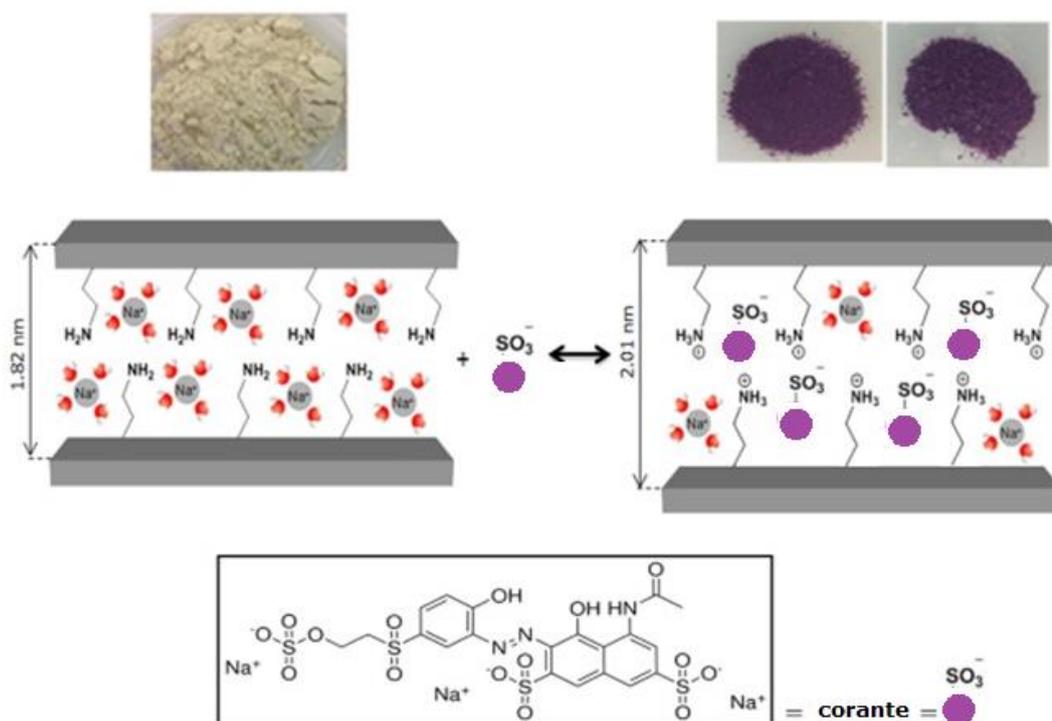
Os espectros de infravermelho (Figura 4.9) exibiram o mesmo conjunto de bandas para as amostras BENT-NH₂/HEX e BENT-NH₂/EG. Foram observadas nos espectros de infravermelho as bandas de baixa intensidade para BENT-NH₂/TOL. Após a adsorção do corante, uma nova banda em 2852 cm⁻¹ foi observada, sendo atribuída ao estiramento simétrico do grupo metil presente na estrutura do corante adsorvido (LI et al., 2010). Este resultado confirma a presença do corante, pelo menos no composto BENT-NH₂/HEX. Esta faixa não foi observada para BENT-NH₂/EG. Provavelmente devido à sensibilidade do infravermelho nesta região, o grupo metil do solvente não pode ser observado.

Figura 4.9 – Espectros de FTIR para as amostras (a) BENT-NH₂/EG, (b) BENT-NH₂/EG/violeta 5R, (c) BENT-NH₂/HEX, (d) BENT-NH₂/HEX/violeta 5R, (e) BENT-NH₂/TOL e (f) BENT-NH₂/TOL/violeta 5R.



Com base nesses resultados, sugere-se que o principal mecanismo de remoção de corantes utilizando sólidos modificados envolveu a interação eletrostática entre os ($-NH_3^+$) grupos protonadas presentes no espaço interlamelar e na superfície externa das bentonitas com o corante aniônico (Figura 4.10).

Figura 4.10 – Sugestão de proposta para interação das bentonitas modificadas e do corante reativo violeta 5R. As imagens na parte superior são as fotos dos sólidos antes e após adsorção do corante.



Fonte: Próprio autor.

4.4 Conclusões

Os materiais silanizados obtidos em diferentes solventes foram efetivos na adsorção de corante violeta 5R. As amostras de aminobentonita removeram corante têxtil de um meio aquoso em condições ácidas a pH 2, cujo condição foi favorável à protonação dos grupos amina e necessária para a interação ocorrer com o corante. As quantidades máximas de retenção foram de 107,4; 59,7 e 31,5 mg⁻¹ para BENT-NH₂/EG, BENT-NH₂/HEX e BENT-NH₂/TOL, respectivamente. Portanto, os sólidos preparados em solventes apolares mesmo com altos graus de funcionalização como foram para as preparações em hexano e tolueno, não favoreceram a interação com o corante. O melhor desempenho do sólido BENT-NH₂/EG foi associado à contribuição do solvente por interação do corante com as moléculas do EG por ligação de hidrogênio. Mesmo assim, todos os sólidos preparados foram bons adsorventes para o corante violeta 5R.

*Capítulo V – Avaliação das
bentonitas como matrizes
para novos pigmentos*

5.0 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, o homem deixou sua marca nas cavernas através de pinturas. Os egípcios usavam corantes vegetais e sintetizavam novos pigmentos como azul egípcio (BARNETT et al., 2006). Atualmente, os corantes são utilizados nas indústrias têxteis, papel, alimentos, cosméticos e farmacêuticos, mas a busca por materiais contendo corantes que ofereçam maior durabilidade e obtenção de diversas cores vem ganhando força pela comunidade acadêmica (RATHOD e ARCHANA, 2013).

Um exemplo bem conhecido de material que mantém a cor de um corante é o ‘Azul Maia’. Em 1946, no leste de Chiapas, em Bonampak, no México, uma surpreendente descoberta arqueológica aconteceu (ROMERO e SANCHEZ, 2004). Neste lugar havia uma parede impressionante contendo pinturas de azul brilhante feitas pela civilização Maia. O que acabou por ser um pigmento anteriormente desconhecido veio a ser conhecido como Azul Maia. A característica mais notável do Azul Maia foi a sua durabilidade, apesar da inevitável deterioração das pinturas nas paredes, o pigmento resistiu a mais de doze séculos. De fato, o pigmento, além de resistir à biodegradação, também apresentava estabilidade quando exposto ao ataque de ácidos, álcalis e solventes orgânicos. Depois de meio século, técnicas analíticas sofisticadas desvendaram o segredo do pigmento Azul Maia. O pigmento não era um mineral de cobre, nem era proveniente de rochas marinhas alcalinas como a Lazurita, como se pensava inicialmente. O Azul Maia era um híbrido inorgânico-orgânico, consistindo de um material com moléculas do corante azul natural conhecido como índigo encapsulado nos canais de um argilomineral conhecido como paligorsquita (SÁNCHEZ-OCHOA et al., 2017). Este material combina a cor do pigmento orgânico e a resistência do hospedeiro inorgânico, este sinergismo confere propriedades e desempenho muito superiores aos de seus componentes separados (FOURNIER et al. 2016).

As propriedades físicas e químicas dos argilominerais são a base para suas aplicações tecnológicas (SELIM et al. 2014; ESPANA et al., 2016). A fixação de corantes orgânicos em uma matriz hospedeira, como os argilominerais, é uma estratégia para produzir novos materiais nanoestruturados e ao mesmo tempo adsorver poluentes normalmente utilizados na indústria têxtil (TRIGUEIRO et al., 2018; FOURNIER et al., 2016). Os argilominerais têm vantagens sobre muitos outros adsorventes comercialmente disponíveis em termos de baixo custo, disponibilidade, abundância, alta área superficial específica, excelentes propriedades de

adsorção, natureza não tóxica, grande potencial para troca iônica, sendo usados como pigmentos (FERNANDES et al., 2014). A ideia é aumentar a estabilidade química e a fotostabilidade dos pigmentos produzidos, seguindo-se o exemplo do famoso Azul Maia.

A bentonita é uma argila rica em montmorillonita e, devido à possibilidade de expansão de suas lamelas, várias modificações são possíveis. Muitos estudos foram propostos a fim de se aumentar a sua eficiência de adsorção, tornando-a uma boa precursora para a produção de pigmentos (PEREIRA et al., 2013; ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; BELHOUCHE et al., 2017).

Devido à estrutura carregada negativamente da montmorillonita, a interação entre corantes catiônicos/montmorillonita é favorecida. No entanto, uma menor afinidade é esperada para a interação corantes aniônicos/montmorillonita (SILVA et al., 2012). Dessa forma, a modificação química do argilomineral é uma estratégia efetiva para se produzir novos materiais com melhor reatividade para espécies orgânicas aniônicas (D'AMICO et al., 2014, HE et al., 2013).

Os argilominerais silanizados são adsorventes úteis devido à sua boa capacidade de adsorver produtos químicos como corantes e cátions inorgânicos de soluções (PLUEDDEMANN et al., 1991; QUIN et al., 2014). O argilomineral modificado foi obtido com sucesso em nosso grupo. Por exemplo, a dodecilamina protonada intercalada em montmorillonita foi aplicada à adsorção de corante azul RB (SILVA et al., 2012) e surfactantes catiônicos intercalados em bentonita foram aplicados em adsorção de corante azul de Remazol RN (BRITO et al., 2018). Embora a montmorillonita tenha menor interação com o corante aniônico, materiais híbridos baseados em um corante orgânico e argilomineral foram preparados (FOURNIER et al., 2016).

Neste capítulo, será descrito o estudo da fixação do corante reativo violeta 5R por bentonita/imina-amina, cujo corante já foi descrito anteriormente no capítulo IV.

As bentonitas/amina foram produzidas por silanização usando um novo procedimento com aquecimento micro-ondas. Os sólidos resultantes reagiram com glutaraldeído para produzir uma base de Schiff ou imina imobilizadas na superfície. O glutaraldeído foi escolhido nessa pesquisa porque é um dialdeído, sendo altamente reativo em relação aos grupos amina e hidroxila, podendo formar uma base de Schiff com o agente sililante imobilizado. Em termos de aplicabilidade, o glutaraldeído vem sendo bastante utilizado como substância reticulante em diversos setores da indústria e medicina (PARK et al., 2013; PRATT et al., 2013;

GRABOWSKA et al., 2015). Hamad et al. (2016) investigaram recentemente a modificação de carvão ativado com APTMS e reação subsequente com glutaraldeído para a remoção de Pb^{2+} . Os efeitos de tempo, pH e concentração de Pb^{2+} foram avaliados, obtendo 137 ppm de capacidade máxima de adsorção a pH 6 e em 30 min. Esse material organofuncionalizado se mostrou como um bom adsorvente para remoção de Pb^{2+} em solução aquosa.

Outros estudos foram realizados com glutaraldeído, na obtenção de nanocompósitos para fins fotocatalíticos (LI et al. 2015), na preparação de esferas de quitosanas sendo o glutaraldeído utilizado como solução coagulante contendo tripolifosfato de sódio (WEBSTER et al., 2007; PARK et al., 2013; PRATT et al., 2013).

5.1 Objetivos

- Sintetizar bentonitas silanizadas através de micro-ondas com uso de etilenoglicol como solvente e verificar a influência dos tempos de irradiação;
- Obter materiais híbridos derivados da reação de glutaraldeído pela reação com bentonita silanizadas com aminopropil em micro-ondas;
- Aplicar as bentonitas modificadas na obtenção de novos pigmentos e
- Estudar a estabilidade/fotodegradação dos complexos de bentonita/imina-amina com o corante usando análise espectrofotocolorimétrica.

5.2 Metodologia

5.2.1 Reagentes e solventes

Exceto o glutaraldeído, todos os reagentes utilizados para estão descritos nas seções anteriores.

O glutaraldeído a 25% em solução aquosa utilizado teve procedência da Sigma Aldrich e aplicado sem purificação prévia.

5.2.2. Reação de modificação da bentonita com APTMS em etilenoglicol em diferentes tempos

A bentonita foi ativada sob vácuo para eliminar a água fisicamente adsorvida. Uma amostra de 3,0 g de cada sólido reagiu com 10,0 mL do agente sililante dissolvido em 50 mL de etilenoglicol nas mesmas condições descritas no *item 2.2.5* do capítulo II apenas variando os tempos em 5, 15 e 30 min. Os sólidos obtidos foram denominados de BENT-NH₂EG/5min, BENT-NH₂EG/15min e BENT-NH₂EG/30min.

Como controle, a reação apenas com o solvente nas mesmas condições durante 30 min foi realizada. O sólido obtido foi designado de BENTEG.

5.2.3 Reação dos sólidos silanizados com glutaraldeído

Primeiramente 2,0 g da amostra BENT-NH₂/15min foram dispersas em 10 mL de 25% de solução aquosa de glutaraldeído. A mistura foi agitada em um agitador mecânico e aquecimento de 301 K por 2 h. O mesmo procedimento foi realizado para a amostra BENT-NH₂EG/5min.

Os sólidos obtidos após reação com glutaraldeído foram denominados de BENT-NH₂/Glu e BENT-NH₂EG/Glu.

Nas mesmas condições foi realizada como controle a reação da bentonita sódica com o glutaraldeído, cuja amostra obtida foi denominada BENTGlu.

5.2.4 Potencial zeta

O potencial zeta foi medido como função do pH através da titulação com soluções aquosas de HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹, a temperatura ambiente. As amostras foram suspensas em água deionizada na concentração aproximada de 1 mg mL⁻¹. As titulações foram feitas utilizando um equipamento de espalhamento de luz dinâmico da Malvern modelo ZetaSizer Nano-ZS90 acoplado a uma unidade automática de titulação modelo MPT-2.

5.2.5 Produção de pigmentos

Após a organofuncionalização, as organobentonitas reagiram com o corante reativo violeta 5R. Soluções com três pHs (3, 7 e 10) foram utilizadas para cada amostra. Uma suspensão com 20,0 mL da solução do corante a 500 mg L⁻¹ e 180 mg do sólido reagiu por 4 h

a 298 K. A fase sólida foi depois recuperada por centrifugação e seca a 333 K durante 12 h, resultando nos pigmentos preparados em meio ácido, neutro e básico.

5.2.6 *Formulação de tinta a óleo*

Primeiramente, 200 mg dos pigmentos preparados com 250 µL de óleo de linhaça foram misturados. A mistura foi macerada até se obter uma pasta homogênea para posterior aplicação. Os filmes foram preparados em lâminas de vidro usando um aplicador com uma espessura nominal de 30 microns. As amostras foram secas a 323 K por 3 dias e colocadas em dessecador antes dos experimentos de fotoenvelhecimento.

5.2.7 *Técnicas de caracterização*

Os diversos sólidos foram caracterizados por análise elementar de CHN, difratometria de raios X, espectroscopia FTIR, análise térmica, ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e espectroscopia UV-Vis nas mesmas condições descritas no *item 2.2.6* do capítulo II.

5.2.7.1 *Colorímetro*

Os parâmetros de cor CIE L* (luminosidade), a* (coordenada vermelho/verde) e b* (coordenada amarelo/azul) foram medidos pelo colorímetro GretagMacbeth Color-eye 2180, segundo os padrões CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), nos quais L* varia de preto (0) a branco (100), a* de verde (-) a vermelho (+) e b* de azul (-) a amarelo (+).

5.2.7.2 *Fotoenvelhecimento*

Os efeitos do fotoenvelhecimento foram simulados pela exposição dos pigmentos sólidos e formulações de tinta a óleo à irradiação de luz branca por 450 h, usando um conjunto de lâmpadas LED para fornecer 50 Klx de intensidade de iluminação.

5.2.7.3 *Espectrofotocolorimetria*

A espectrofotocolorimetria foi realizada utilizando um dispositivo Ocean Optics Halogen e Deuterium Light Source HL-2000-FHSA como feixe de luz incidente e detector óptico ocular USB4000 para aquisição. A fibra de vidro Ocean Optics QP400-1-UV-VIS foi usada

para ligar esses dispositivos. Para cada aquisição, uma média de 100 varreduras foi útil para obter o sinal ótimo. A faixa de comprimento de onda de reflectância foi ajustada de 400 a 950nm e as medições em triplicata foram feitas em amostras de pastilhas prensadas ou filmes de formulações à óleo em função das coordenadas L^* , a^* e b^* . As mudanças do CIELAB foram calculadas de acordo com a “*Commission Internationale of l’Eclairage*” (CIE).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1.1 *Análise elementar de CHN*

As matrizes inorgânicas modificadas e obtidas pela reação subsequente com glutaraldeído foram analisadas por medidas de análise elementar de CHN (Tabela 5.1).

A silanização na presença de etilenoglicol provocou uma diminuição na quantidade de matéria orgânica imobilizada à medida que o tempo de reação aumentou. Os valores obtidos de grupos ancorados de 0,26 e 0,44 mmol g⁻¹ foram próximos dos obtidos pela via convencional na presença de solventes apolares e polares (SU et al., 2013). A baixa quantidade de imobilização do silano na presença de etilenoglicol foi atribuída na literatura a algum impedimento estérico (BERTUOLI et al., 2014). No entanto, para o tempo de 5 min, a quantidade de silano foi 1,47 mmol g⁻¹ que está acima do observado em vários trabalhos (SEPEHRI et al., 2014; D'AMICO et al., 2014). Desta forma pode-se justificar que em tempos de irradiação maiores o silano pode ser desorvido da amostra com entrada concomitante do próprio solvente.

Todos os valores de razão em mol C/N para os sólidos silanizados em presença do etilenoglicol estão acima de 3,0, que é o valor esperado para uma imobilização tridentada do silano. Em outras palavras, o maior teor de carbono é justificado pela presença de moléculas de solvente ou grupos metoxila não hidrolisados, o que é pouco provável tendo em vista que os sólidos foram lavados em água ao final da reação. Neste sentido, foi feita uma reação controle do sólido apenas com o etilenoglicol e se observou a presença de 1,31 mmol g⁻¹ de moléculas do solvente, levando em conta o teor de carbono do solvente, com base no teor de carbono (3,78%) desta amostra. Sendo assim, é bem provável que nos sólidos finais haja a presença de moléculas de solvente intercaladas, que foi também comprovado pelas medidas de DRX que serão discutidas adiante. Sendo assim as razões C/N mais elevadas obtidas com os sólidos preparados em presença de etilenoglicol sugere a intercalação de moléculas de

etilenoglicol na fase montmorillonita, como já relatado na literatura para esmectitas (SVENSSON et al., 2010, SZCZERBA et al., 2014).

Para a silanização sem solvente (BENT-NH₂/15min), a quantidade de grupos ancorados foi de 1,75 mmol g⁻¹, garantindo uma melhor silanização do que observada para argilominerais utilizando aquecimento convencional (WEI et al., 2008).

Tabela 5.1 - Resultados da análise elementar de carbono (% C), nitrogênio (% N) e hidrogênio (% H), razão C/N, grau de funcionalização (Q) e espaçamento basal (d) das bentonitas antes e após funcionalização em micro-ondas a 323 K durante 5-30 minutos utilizando etilenoglicol (EG) como solvente.

Sólidos	% C	C mmol g ⁻¹	% H	% N	Q/mmol g ⁻¹	C/N	d (nm)	Δd^a (nm)
BENT	0,11	0,09	1,94	-	-	-	1,25	-
BENT-NH ₂ EG/5min	6,08	5,07	2,23	2,06	1,47	3,44	1,82	0,57
BENT-NH ₂ EG/15min	1,98	1,65	1,98	0,36	0,26	6,42	1,53	0,28
BENT-NH ₂ EG/30min	1,75	1,46	1,70	0,61	0,44	3,35	1,54	0,29
BENT-NH ₂ /15min	6,80	5,67	2,31	2,45	1,75	3,24	1,85	0,60
BENTEG	3,78	3,15	1,60	-	1,31	-	1,60	0,39
BENT-NH ₂ /Glu	6,35	5,29	2,64	2,00	1,43	3,70	1,82	0,57
BENT-NH ₂ EG/Glu	7,57	6,31	2,68	1,83	1,31	4,82	1,81	0,56
BENT/Glu	0,49	0,41	2,18	-	-	-	1,51	0,26

A reação dos sólidos silanizados com glutaraldeído é baseada na formação do grupo imina, C=N. Portanto, a reação resulta em uma base de Schiff, que é associada aos compostos com fórmula geral RR'C=NR'', e é obtida por condensação entre aldeído ou cetona com amina primária com eliminação de água e polimerização instantânea (CLAYDEN et al., 2012).

Neste sentido, para as amostras após reação com o glutaraldeído, o teor de carbono aumentou e houve leve queda na quantidade de nitrogênio expresso em mmol g⁻¹, sugerindo que houve perda do silano. Outro ponto foi que as razões em mol de carbono e nitrogênio foram maiores para as amostras que reagiram subsequentemente com glutaraldeído, principalmente para a amostra BENT-NH₂EG/Glu. Estes dados sugerem que o glutaraldeído reagiu com os sólidos silanizados. Para verificar como o glutaraldeído interagiu com a matriz

silanizada, as relações C/N foram avaliadas partindo de duas premissas: cada molécula do aldeído interagiu com um grupo aminopropil. Neste caso, a relação em mol C/N teórica seria 8,0. Ou cada molécula do aldeído reagiu com dois grupos aminopropil, resultando em uma razão C/N 4,0. Pelos dados experimentais, a segunda hipótese é mais razoável, pois os valores de C/N foram 3,70 e 4,82; levando em conta que o valor de 4,82 para matriz BENT-NH₂EG/Glu se justifica porque tem contribuição de carbono das moléculas do solvente. Além disso, esses resultados indicaram que haja possivelmente uma grande quantidade de NH₂ não reagido na BENT-NH₂/Glu em comparação com BENT-NH₂EG/Glu.

Para a reação direta do glutaraldeído com a bentonita pura praticamente não houve incorporação da molécula levando em conta o baixo teor de carbono obtido (0,49%).

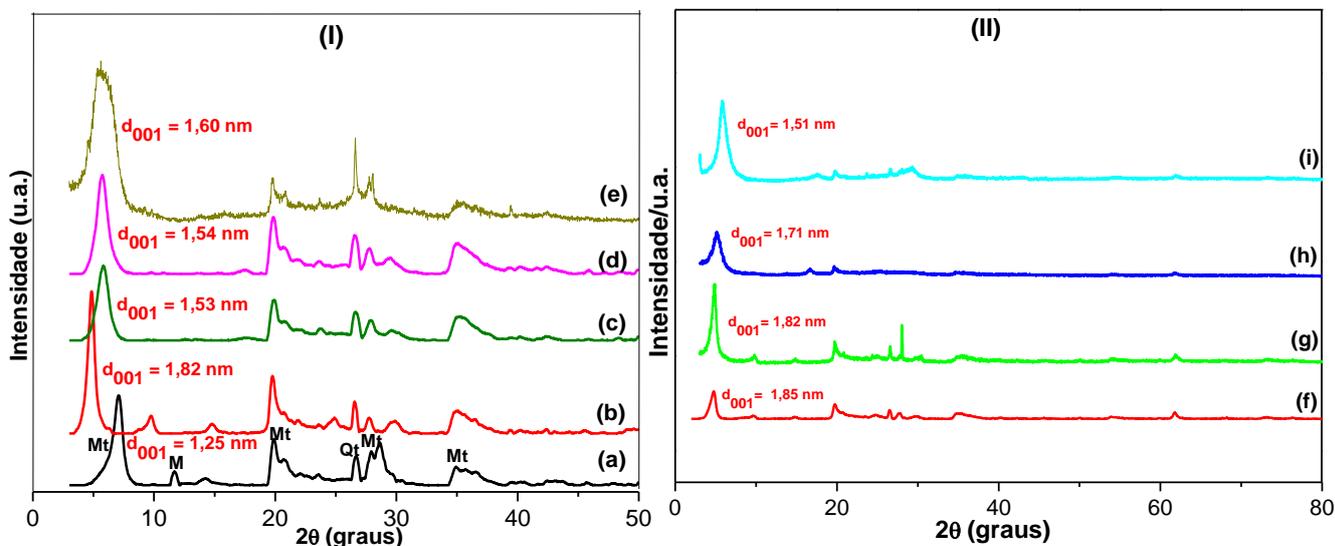
5.3.1.2 Difractometria de raios X

Os resultados de DRX, Figura 5.1, mostraram os picos característicos da bentonita cuja indexação foi realizada de acordo com as fichas JCPDS 00.029.1498, 00.058.2036 e 01.070.8055 para a montmorillonita (Mt), muscovita (M) e quartzo (Qt), respectivamente, já discutidos anteriormente. Para a fase da montmorillonita, o pico característico foi encontrado em $2\theta = 7,08^\circ$ ($d_{001} = 1,25$ nm) referente à reflexão no plano (001), cujo valor está em concordância com os valores obtidos para amostras de montmorillonitas sódicas de diferentes procedências (DUANE e ROBERT, 1997; HASSANIEN et al., 2010, GATES, 2013; FERNANDES et al., 2014).

Para as amostras silanizadas em tempos variados na presença de etilenoglicol os planos de reflexão foram mantidos, mas houve deslocamento de 2θ para menores ângulos cujos valores de espaçamentos basais estão listados na Tabela 5.1. Os valores menores para os sólidos obtidos em tempos maiores se justificam possivelmente pelos graus mais baixos de silanização tomando por base os resultados de CHN (Tabela 5.1). Independentemente do sólido, os resultados sugerem que houve a intercalação do silano na região interlamelar da bentonita.

Para a amostra controle, que se refere à reação apenas com o solvente, o valor de $d_{(001)}$ foi de 1,60 nm, indicando que a molécula do etilenoglicol intercala na matriz. Esse fato sugere que houve a entrada concomitante de etilenoglicol e moléculas de silano no espaço interlamelar do argilomineral (MACEWAN et al., 1961).

Figura 5.1 - Difratoformas de raios X das amostras pura e silanizadas (i) antes e (ii) após reação com glutaraldeído em que (a) Bentonita pura (BENT), (b) BENT-NH₂EG/5min, (c) BENT-NH₂EG/15min, (d) BENT-NH₂EG/30min, (e) BENT/EG, (f) BENT-NH₂/15min, (g) BENT-NH₂/Glu, h) BENT-NH₂EG/Glu e (i) BENT/Glu.



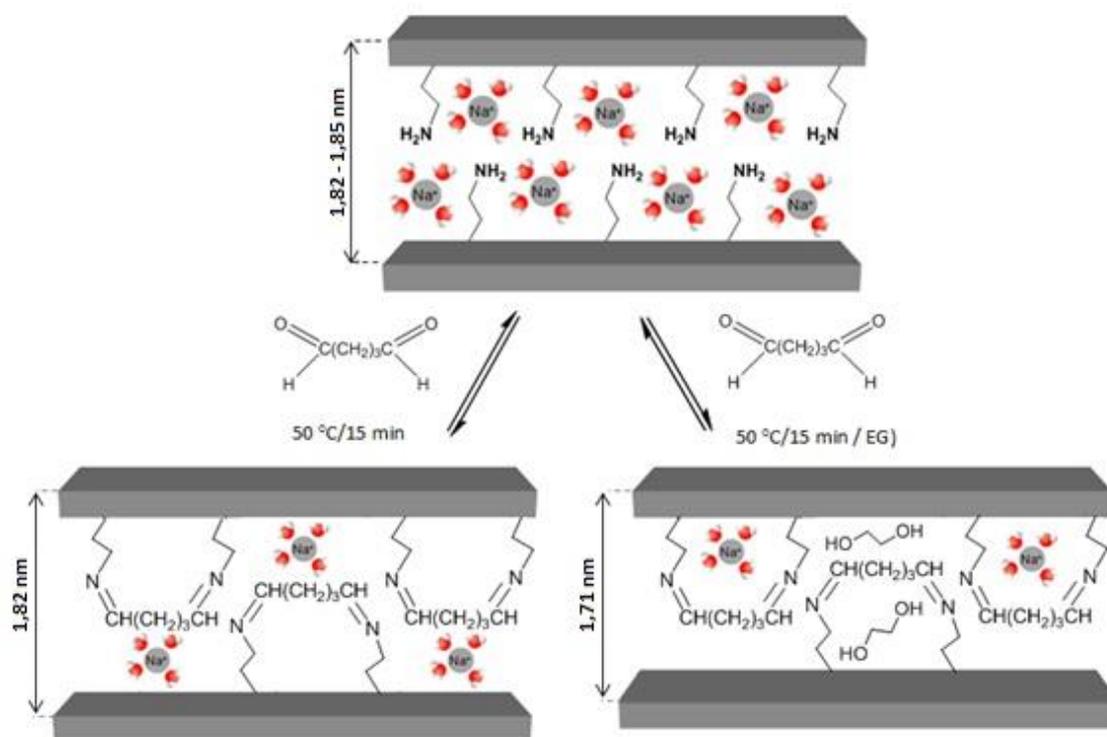
Baseado na literatura, o tamanho do grupo aminopropil é cerca de 0,4 nm e com base nos valores de espaçamento basal dos sólidos modificados (Tabela 5.1), pode-se inferir a presença de uma dupla camada de moléculas de APTMS no espaço interlamelar para BENT-NH₂EG/5min e monocamada para os demais sólidos (BERTUOLI et al., 2014). Pode-se explicar o comportamento que foi proposto para BENT-NH₂EG/5min, com base na organização das cadeias do grupo orgânico as quais se dispõem em duplas camadas na estrutura da bentonita. Outro aspecto é a entrada do etilenoglicol devido à presença de grupos hidroxilas nas extremidades da cadeia desse composto orgânico que favorece uma forte interação ou ligações de hidrogênio com água na região interlamelar do argilomineral. Com isso, o etilenoglicol pode atuar na expansão das lamelas do sólido, causando o aumento no espaçamento basal do material (SZCZERBA e KŁAPYTA et al., 2014).

Para os sólidos após a reação com glutaraldeído, os padrões de DRX foram mantidos sem alteração nos espaçamentos basais comparados com as amostras silanizadas de partida para ambas as amostras modificadas (1,82 nm). A interação intramolecular das moléculas de glutaraldeído pode ser considerada, a interpenetração das cadeias orgânicas é uma possibilidade plausível que não induziu ao aumento no espaço interlamelar. Observou-se maior espaçamento basal para BENT-NH₂/Glu em comparação com BENT-NH₂EG/Glu, que

foi associada à presença de maior entrada de grupos orgânicos, de acordo com os resultados de CHN.

Com base nas caracterizações realizadas, a reação subsequente de glutaraldeído com as bentonitas silanizadas com APTMS foi representada de acordo com a Figura 5.2.

Figura 5.2 - Estrutura proposta para as bentonitas silanizadas, com e sem glutaraldeído, preparadas sob aquecimento por micro-ondas na presença e ausência de etilenoglicol (EG).



Fonte: Próprio autor.

5.3.1.3 Espectroscopia FTIR

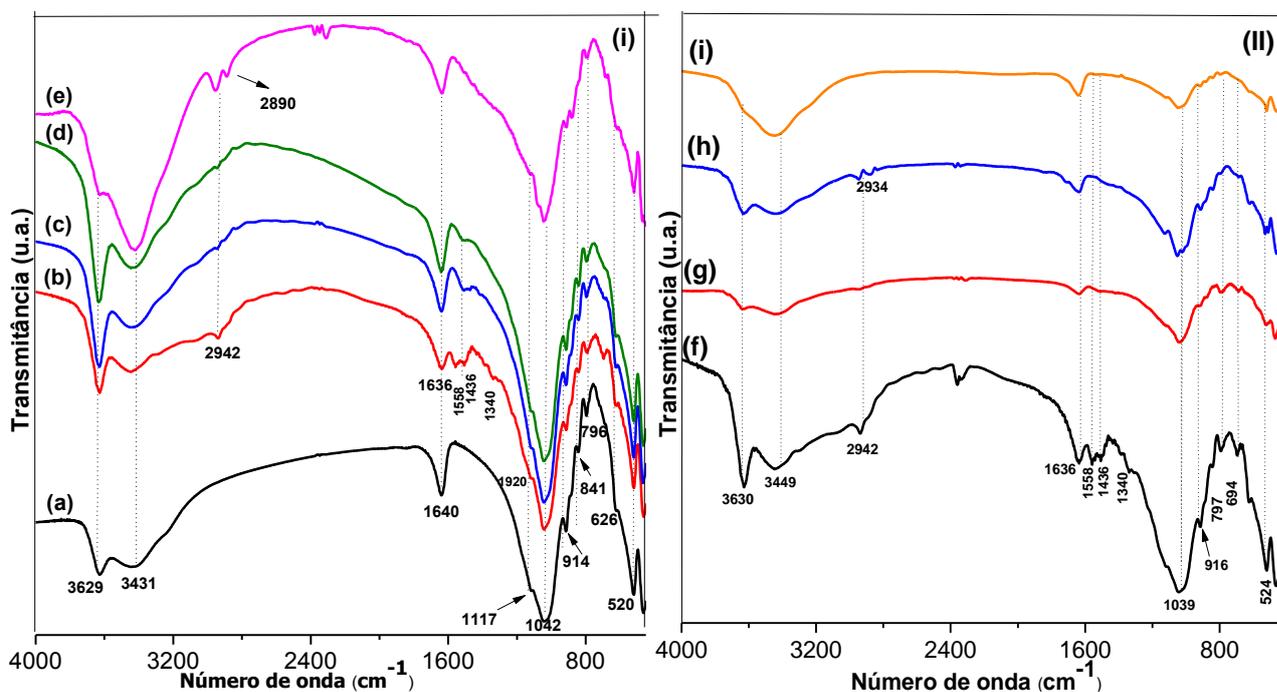
As amostras de bentonita natural (discutido no capítulo II) e modificadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho cujos espectros estão na Figura 5.3.

Após a silanização em diferentes condições, os sólidos mostraram diferenças nos espectros de infravermelho. Foram observadas novas bandas em 2942 e 2890 cm^{-1} associadas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente (Figura 5.3). Observa-se uma banda em 3431 cm^{-1} sendo atribuída ao grupo OH presente na estrutura do sólido

lamelar. Duas bandas localizadas em 1558 e 1435 cm^{-1} foram associadas ao modo de vibração tesoura para o grupo NH_2 e à flexão C-N-H, respectivamente. A banda a 1340 cm^{-1} foi atribuída à deformação de CH_2 (LIN-VIEN et al., 1991). Resultados semelhantes foram observados em outros estudos de silanização de montmorillonita (PISCITELLI et al., 2010).

Para BENT- NH_2 /Glu e BENT- NH_2 EG/Glu, observa-se uma banda em torno de 2934 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico de CH (LIN-VIEN et al., 1991; QUEIROGA et al., 2019). Na BENT- NH_2 /Glu observam-se também bandas de absorções com menor intensidade em 1518 cm^{-1} e em 1450 cm^{-1} atribuídas às deformações assimétrica e simétrica do grupo NH_2 , respectivamente, comparada com a amostra de partida (BENT- NH_2 /15min). Para BENT- NH_2 EG/Glu, a banda em 1518 cm^{-1} desapareceu confirmando a formação da base de Schiff (C=N) (LIN-VIEN et al., 1991; ESPÍNOLA, et al., 1992). A banda de deformação axial da carbonila (C=O) presente no glutaraldeído que fica geralmente na região de 1720 cm^{-1} e do estiramento C=N que normalmente aparece na região de 1690-1640 cm^{-1} foram cobertas pela banda em 1633 cm^{-1} atribuída à deformação angular dos grupos OH da água.

Figura 5.3 - Espectros de FTIR das amostras pura e silanizadas (I) antes e (II) após reação com glutaraldeído em que (a) Bentonita (BENT), (b) BENT- NH_2 EG/5min, (c) BENT- NH_2 EG/15min, (d) BENT- NH_2 EG/30min, (e) BENT/EG, (f) BENT- NH_2 /15min, (g) BENT- NH_2 /Glu, h) BENT- NH_2 EG/Glu e (i) BENT/Glu.



Para controle da reação de silanização foi feito o estudo também em amostra BENTEG e foram observadas bandas relacionadas ao etilenoglicol em 2934 e 2887 cm^{-1} , as quais foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do C-H dos grupos metilênicos (CH_2), respectivamente e referente ao estiramento C-O em 1083 cm^{-1} (LIN-VIEN et al., 1991). A banda referente ao C-O não foi detectada para produtos silanizados com etilenoglicol, possivelmente devido à baixa concentração remanescente desse solvente após lavagem nos sólidos.

Para a amostra controle BENT/GLU não foram identificadas bandas que possam sugerir a reação direta com a argila.

5.3.1.4 *Análise térmica*

A análise térmica foi realizada com o objetivo de informar como varia a estabilidade térmica das matrizes inorgânicas, podendo ainda conjuntamente com os dados de análise elementar fornecer informações acerca do sucesso da reação.

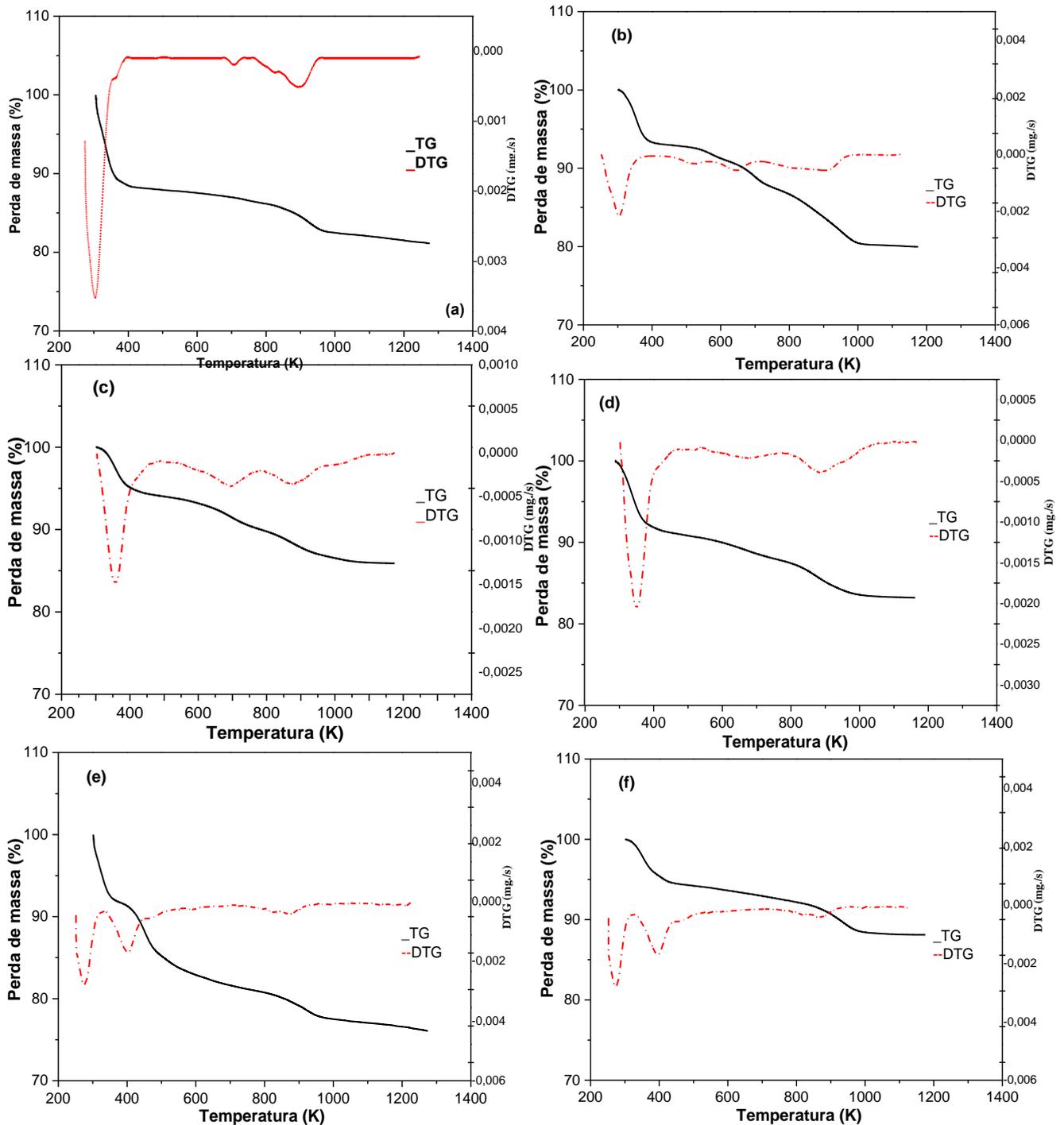
O comportamento térmico das amostras foi acompanhado através das curvas termogravimétricas. Assim, as curvas termogravimétricas da amostra natural (discutido no capítulo II) e dos sólidos modificados estão apresentados na Figura 5.4. A Tabela 5.2 resume a quantidade de perda de massa para amostras modificadas em diferentes intervalos de temperatura.

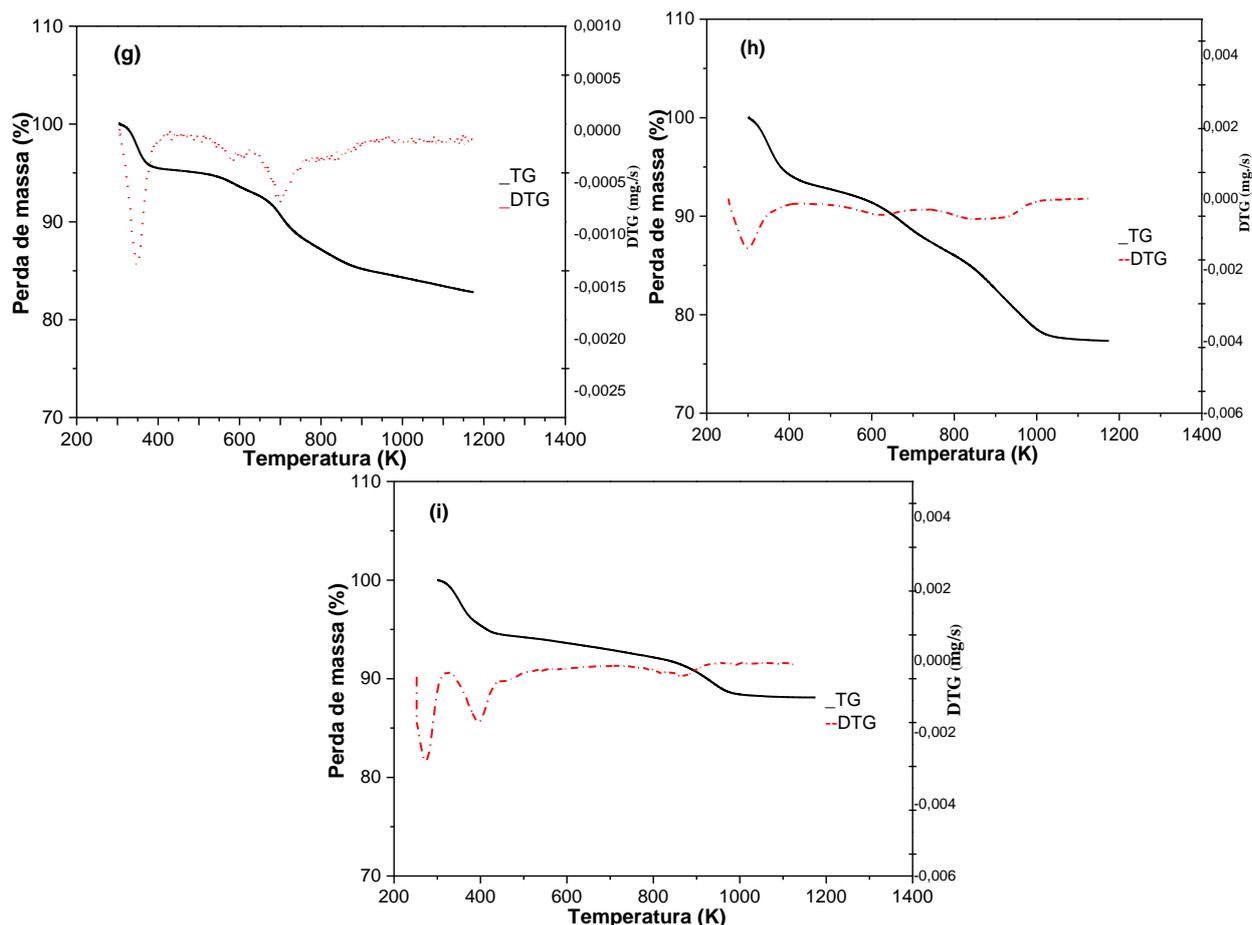
Para BENTEG a curva apresentou quatro etapas de perdas de massa, a partir de 302 K atribuídas à saída de moléculas de água adsorvidas. A segunda a partir de 383 K está relacionada à perda água de coordenação e saída do grupo orgânico. A terceira perda é relativa à saída do grupo orgânico e a quarta até aproximadamente 1074 K está relacionada à eliminação dos grupos hidroxilas.

A perda de massa das amostras silanizadas foram maiores do que a observada para BENT devido à organofuncionalização. Sendo assim, o primeiro evento de decomposição térmica ocorreu entre 298-442 K e foi atribuído à eliminação da sorção de água, o segundo entre 509-628 K foi atribuído à degradação de moléculas de silano adsorvidas nas bordas do sólido, o terceiro entre 628-760 K foi atribuído degradação do silano intercalado nas camadas do argilomineral, o quarto evento entre 760-874 K corresponde ao silano ligado quimicamente as lamelas do argilomineral e o último evento em 874-1074 K foi atribuído à desidroxilação

dos grupos silanóis da estrutura do argilomineral (BERTUOLI, et al., 2014; QUIN et al., 2014).

Figura 5.4 - Curvas termogravimétricas das amostras de (a) BENT, (b) BENT-NH₂EG/5min, (c) BENT-NH₂EG/15min, (d) BENT-NH₂EG/30min, (e) BENTEG, (f) BENT-NH₂/15min, (g) BENT-NH₂/Glu, (h) BENT-NH₂EG/Glu e (i) BENT/Glu.





As curvas TG para as amostras após reação com glutaraldeído apresentaram cinco eventos. Para BENT-NH₂/Glu e BENT-NH₂EG/Glu, o primeiro evento ocorre na faixa entre 298-442 K e foi atribuído à eliminação das águas de adsorção e saída do grupo orgânico. O segundo evento de decomposição entre 509-628 K foi atribuído às moléculas de silano adsorvidas nas bordas do sólido lamelar. O terceiro evento em 628-760 K foi atribuído à saída parcial de APTMS ligados a moléculas de glutaraldeído presentes na região interlamelar. No quarto evento ocorre em 760-874 K, ocorreu a degradação dos compostos orgânicos ligados quimicamente às lamelas do argilomineral e no último evento, na faixa de 874-1074, foi atribuída a desidroxilação dos grupos silanóis da estrutura do argilomineral (BERTUOLI, et al., 2014).

As quantidades de silanos imobilizados obtidos a partir dos dados TG foram de 9,0, 5,7 e 4,9%, para amostras preparadas com etilenoglicol em 5, 15 e 30 min, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a análise CHN. Por conseguinte, a quantidade de grupos orgânicos imobilizados relacionou-se com a decomposição entre 473-873 K.

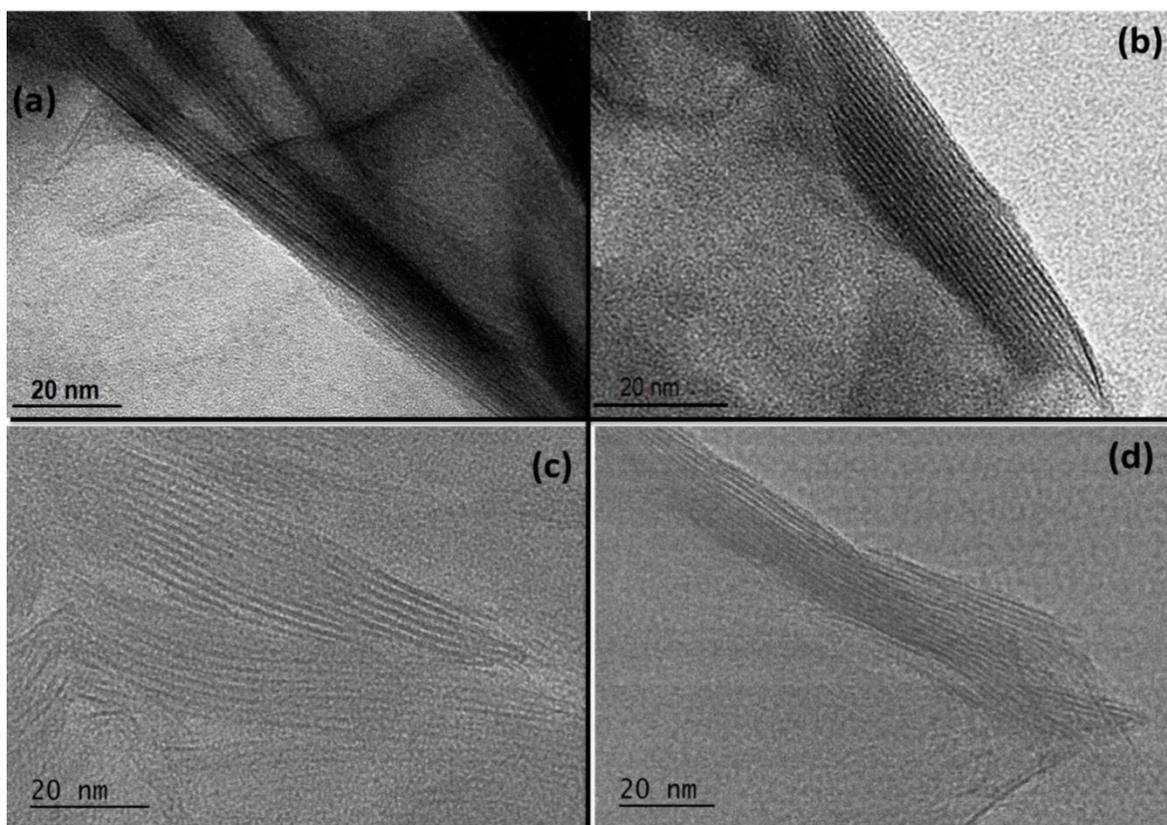
Tabela 5.2 - Resultados de termogravimetria (TG/DTG) para a bentonita e suas formas modificadas por silanização e com glutaraldeído.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (K)
BENT	I	11,0	306-387
	II	3,6	803-1000
BENT-NH ₂ EG/5min	I	7,0	298-442
	II	1,9	509-628
	III	3,4	628-760
	IV	2,8	760-874
	V	4,4	874-1074
BENT-NH ₂ EG/15min	I	5,6	298-442
	II	1,1	509-628
	III	4,3	628-760
	IV	2,5	760-874
	V	2,3	874-1074
BENT-NH ₂ EG/30min	I	8,6	300-442
	II	1,1	509-628
	III	1,8	628-760
	IV	1,8	760-874
	V	2,9	874-1074
BENTEG	I	8,3	302-383
	II	8,0	383-555
	III	2,6	555-760
	IV	3,9	760-1074
BENT-NH ₂ /Glu	I	4,7	298-442
	II	1,9	509-628
	III	4,9	628-760
	IV	2,6	760-874
	V	1,9	874-1074
BENT-NH ₂ EG/Glu	I	6,6	298-442
	II	1,9	509-628
	III	3,8	628-760
	IV	3,3	760-874
	V	6,1	874-1074
BENTEG	I	8,3	302-383
	II	8,0	383-555
	III	2,6	555-760
	IV	3,9	760-1074
BENT/Glu	I	5,5	298-442
	II	1,4	555-760
	III	4,3	760-1074

5.3.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

As imagens de MET da bentonita pura e silanizada sem solvente mostraram que a estrutura (Figura 5.5) foi mantida após a silanização e reação com glutaraldeído. O espaçamento entre camadas da amostra original foi de 1,21 nm, o que está de acordo com o valor de 1,25 nm obtido a partir dos dados de DRX (Figura 5.1). Para BENT-NH₂/15min, os valores de espaçamento basal foram de 1,90 e 1,82 nm antes e após a reação com o glutaraldeído, que foram próximas àquelas obtidas pelos valores de DRX.

Figura 5.5 - Imagens de MET de a) BENT, (b) BENT-NH₂/15min, (c) BENT-NH₂/Glu e (d) BENT-NH₂EG/Glu.

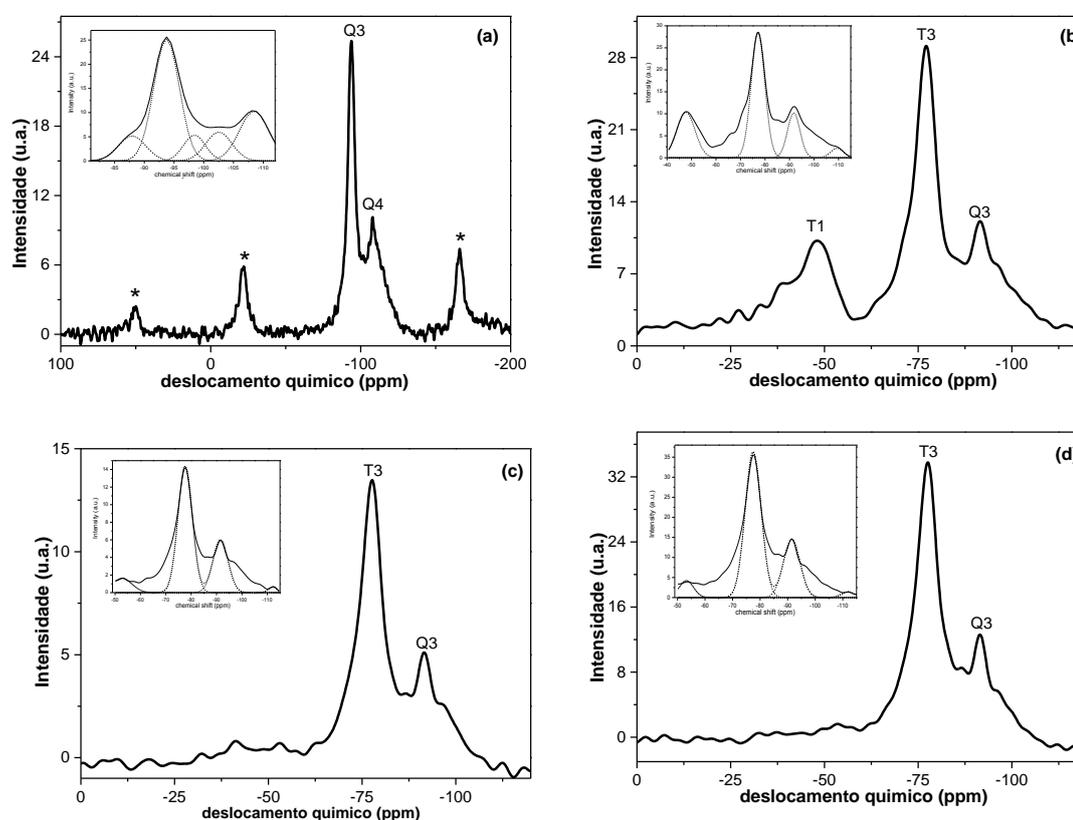


5.3.1.6 Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si

Os espectros de RMN de ²⁹Si forneceram evidências para o sucesso da reação de silanização do argilomineral. Os espectro de RMN de ²⁹Si da BENT (Figura 5.6) exibem dois

deslocamentos químicos a -94 ppm e -108 ppm, atribuídos a Q^3 [$Si(OSi)_3OM$] (M é Al, Mg, etc.) e Q^4 [$Si(OSi)_4$], respectivamente (THOMPSON, 1984; SANTOS et al., 2015; EISAZADEH et al., 2012). Após a imobilização, observam-se dois novos deslocamentos químicos (Figura 5.6). Os espectros das amostras modificadas foram decompostos para melhor visualização dos sinais. Os deslocamentos químicos em -77 e -52 ppm foram atribuídos à espécies T^3 [$Si(OSi)_3R$] e T^1 [$Si(OSi)-(OCH_2CH_3)_2R$], respectivamente. Os espectros das Figuras c-d foram muito semelhantes, diferenciando do espectro da Figura b, já que esse último apresentou sinal em -52 ppm, atribuído a T^1 , mas com a deconvolução foi possível observar esse sinal nos demais espectros. Os resultados sugerem a imobilização covalente do silano à estrutura da argila com domínio de espécies T^3 e T^1 .

Figura 5.6 - Espectros de RMN de ^{29}Si da (a) BENT, (b) BENT-NH₂EG/5min, (c) BENT-NH₂EG/15min e (d) BENT-NH₂EG/30min.



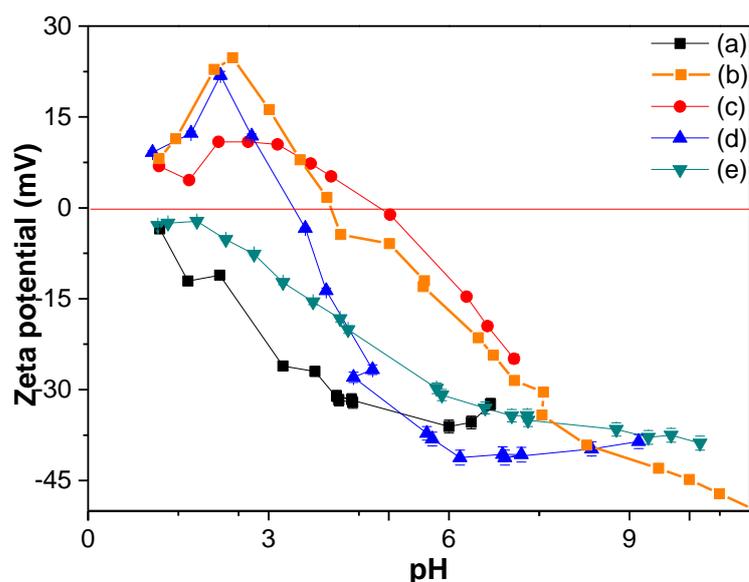
* Bandas laterais.

5.3.1.7 Potencial zeta

De acordo com as medidas de potencial zeta (ζ) para os sólidos antes e após a funcionalização, os pontos isoelétricos foram alterados para os sólidos modificados em comparação com a bentonita pura, conforme os resultados apresentados na Figure 5.7.

As formas das curvas também foram diferentes, apresentando uma maior variação de ζ com o pH. Para o sólido natural, a carga da superfície foi sempre negativa. Isso é esperado para as partículas que têm cargas negativas estruturais resultantes da substituição isomórfica na qual o elemento Al^{3+} na folha octaédrica é substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , além de Si^{4+} na camada tetraédrica sendo substituído por Fe^{3+} ou Al^{3+} (HUANG et al., 2016). Alterações no potencial zeta em função do pH ocorreram em BENT-NH₂/15min, BENT-NH₂/EG/5min e BENT-NH₂/Glu que refletiu a presença de amino-imina na superfície, estes resultados corroboram com a análise de CHN, já que estas amostras apresentaram em torno de 2% de nitrogênio enquanto a amostra BENT-NH₂/EG/Glu foi 1,83%.

Figura 5.7 - Potencial Zeta dos sólidos (a) BENT, (b) BENT-NH₂/15min, (c) BENT-NH₂/EG/5min, (d) BENT-NH₂/Glu e (e) BENT-NH₂/EG/Glu.



A carga de ponto zero ocorreu a pH 4,0 para BENT-NH₂/15min, pH 5,0 para BENT-NH₂/EG/5min e pH 3,5 para BENT-NH₂/Glu (Figura 5.7). A formação de imina em bentonita silanizada induziu uma mudança clara em direção a altos valores de pH.

5.3.2 Caracterização dos novos pigmentos

Os sólidos contendo o corante aniônico adsorvido foram analisados por análise de composição por UV-Vis da solução do sobrenadante, difratometria de raios X espectroscopia UV-Vis, espectroscopia FTIR e espectroscopia UV-Vis no estado sólido, a fim de verificar possíveis alterações estruturais dos sólidos após a sua interação com o corante.

5.3.2.1 Teor de corante adsorvido nos sólidos

As quantidades de corante adsorvido nos sólidos foram monitoradas a pH 3, 7 e 10 (Tabela 5.3). À medida que o pH aumentou, a remoção do corante diminuiu, o que foi associado ao aumento da carga negativa na superfície, como mostrado pelas medidas do potencial zeta. Outra hipótese é a lixiviação dos grupos orgânicos em pH mais alto. Ambos os sólidos com grupos imina-amino absorveram menos corante, possivelmente devido a efeitos estéricos que bloquearam o acesso do corante ao espaço entre as camadas.

Tabela 5.3 Quantidade de corante adsorvido (q) nos sólidos em diferentes pHs.

Sólido	pH	q (mg g ⁻¹)
BENT-NH ₂ EG/5min	3	29
	7	3
	10	9
BENT-NH ₂ EG/5min/Glu	3	18
	7	9
	10	3
BENT-NH ₂ /15min	3	33
	7	16
	10	5
BENT-NH ₂ /15min/Glu	3	11
	7	3
	10	2

5.3.2.2 Difractometria de raios X

Após reação do corante a pH ácido, não se observou qualquer alteração significativa dos espaçamentos basais (Figuras 5.8 e 5.9), sugerindo que o corante interage com os grupos orgânicos dispostos na superfície e/ou nas bordas dos sólidos. Quando foram utilizadas soluções com pH 7 e básico, o espaçamento basal (Tabela 5.4) diminuiu para 1,35 nm para BENT-NH₂/pH10 e 1,38 nm para BENT-NH₂/EG/pH7 (o que indicou um rearranjo ou dessorção dos grupos orgânicos presentes no espaçamento interlamelar da bentonita após a adsorção do corante).

Tabela 5.4 - Dados de espaçamento basal (d) no plano (001) para os pigmentos.

Sólidos	d (nm)
BENT-NH ₂ EG/5min	1,82
BENT-NH ₂ EG/5min /pH3	1,78
BENT-NH ₂ EG/5min /pH7	1,38
BENT-NH ₂ EG/5min /pH10	1,41
BENT-NH ₂ /15min	1,85
BENT-NH ₂ /15min/pH3	1,74
BENT-NH ₂ /15min/pH7	1,84
BENT-NH ₂ /15min/pH10	1,35
BENT-NH ₂ EG/5min/Glu	1,71
BENT-NH ₂ EG/5min/Glu/pH3	1,79
BENT-NH ₂ EG/5min/Glu/pH7	1,39
BENT-NH ₂ EG/5min/Glu/pH10	1,41
BENT-NH ₂ /15min/Glu	1,82
BENT-NH ₂ /15min/Glu/pH3	1,76
BENT-NH ₂ /15min/Glu/pH7	1,68
BENT-NH ₂ /15min/Glu/pH10	1,70

Figura 5.8 – Difratoformas de raios X das amostras (a) BENT-NH₂/15min/pH3, (b) BENT-BENT-NH₂/15min pH7, (c) BENT-NH₂/15min/pH10, (d) BENT-NH₂/15min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂/15min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂/15min/Glu/pH10.

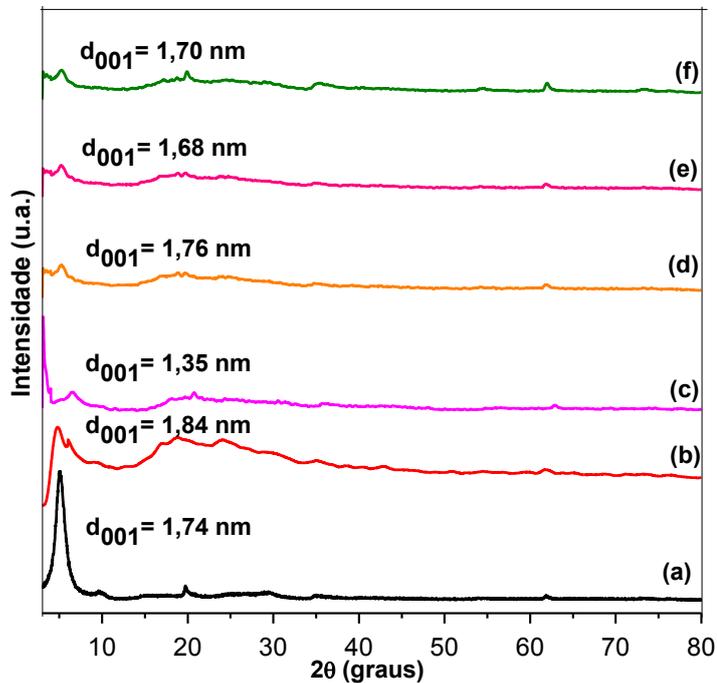
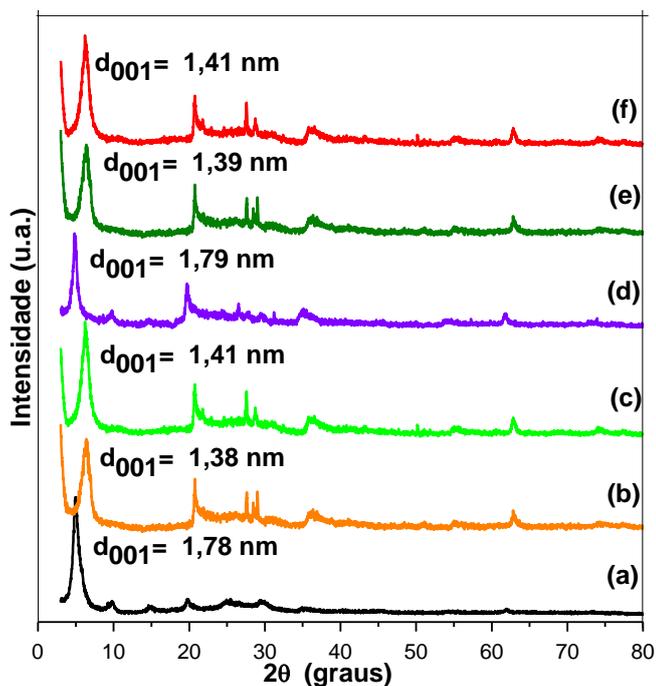


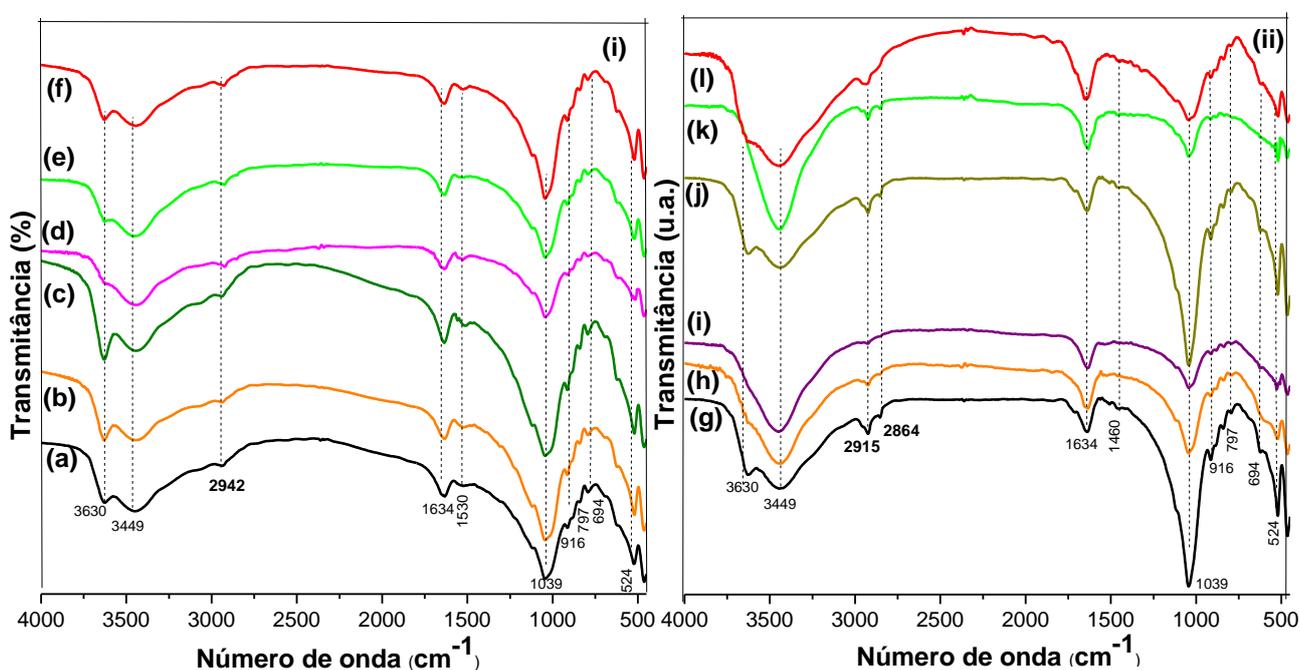
Figura 5.9 - Difratoformas de raios X das amostras a) BENT-NH₂EG/5min/pH3, (b) BENT-NH₂EG/5min/pH7, (c) BENT-NH₂EG/5min/pH10, (d) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH10.



5.3.2.3 Espectroscopia FTIR

Os espectros de infravermelho dos pigmentos (Figura 5.10) apresentaram as mesmas bandas dos precursores, sem deslocamento de bandas após adsorção do corante. De fato, as bandas de estiramento C-H do corante podem está sobreposta às bandas iniciais da matriz organofuncionalizada, assim como outras absorções dos grupos orgânicos que ocorrem na mesma região, como deformação NH₂, estiramento, C-N, etc.

Figura 5.10 - Espectros de FTIR para as amostras (a) BENT-NH₂/pH3, (b) BENT-NH₂/pH7, (c) BENT-NH₂/pH10, (d) BENT-NH₂/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂/Glu/pH7, (f) BENT-NH₂/Glu/pH10 e os silanizados com solvente etilenoglicol (g) BENT-NH₂EG/pH3, (h) BENT-NH₂EG/pH7, (i) BENT-NH₂EG/pH10, (j) BENT-NH₂EG/Glu/pH3, (k) BENT-NH₂EG/Glu/pH7 e (l) BENT-NH₂EG/Glu/pH10.



5.3.2.4 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de UV-Vis do corante livre em solução (Figura 5.11) e no estado sólido para as matrizes antes e após interação com o corante aniônico adsorvido estão apresentados nas Figuras 5.12 e 5.13. Para a matriz pura, a discussão já foi feita no item 4.4.2.1.

Alterações nos espectros dos sólidos UV-Vis dos precursores após a adsorção do corante nas bentonitas silanizadas podem ser uma indicação da presença do corante. Portanto, os espectros de UV-Vis no estado sólido das amostras antes e após a interação com o corante (Figura 5.8 e 5.9) apresentaram bandas de intensidade de 212 e 250 nm para a bentonita pura, que foram atribuídas à transferência de carga do oxigênio para silício e oxigênio para alumínio, respectivamente (ZAKI et al., 1997).

Depois da adsorção do corante foi detectada nova absorção em torno de 540-700 nm, as quais foram atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ presentes nas moléculas do corante conforme os espectros em solução (Figura 5.10). Os padrões de absorção para esse corante dependem do tipo de sólido ou solução, além da natureza do solvente e da concentração da solução (MONTAGNER et al., 2011; EL-HASHANI et al., 2015).

Observou-se mais uma banda abaixo de 500 nm, cuja posição depende do pH das soluções utilizadas durante a incorporação do corante no sólido. Para as amostras resultante da interação com BENT-NH₂EG/5min/Glu, foi observado um perfil diferente, que pode ser atribuído a uma interação menor do corante com o sólido.

Figura 5.11 - Espectros de UV-Vis da corante reativo violeta 5 R a (a) pH 3, (b) pH 7 e (c) pH 10.

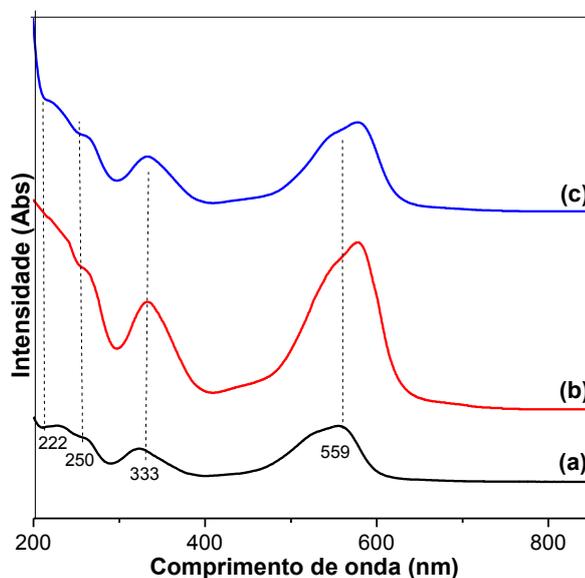


Figura 5.12 - Espectros de UV-Vis da (a) BENT-NH₂/15min/pH3, (b) BENT-NH₂/15min/pH7, (c) BENT-NH₂/15min/pH10, (d) BENT-NH₂/15min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂/15min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂/15min/Glu/pH10.

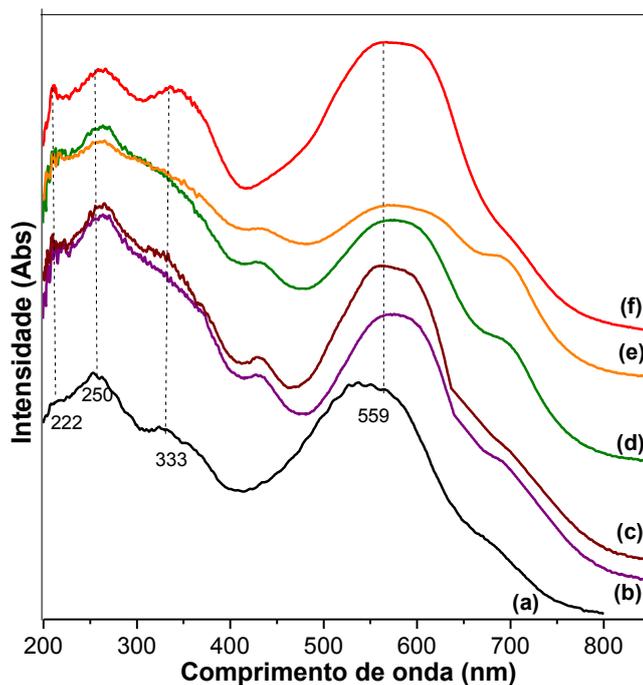
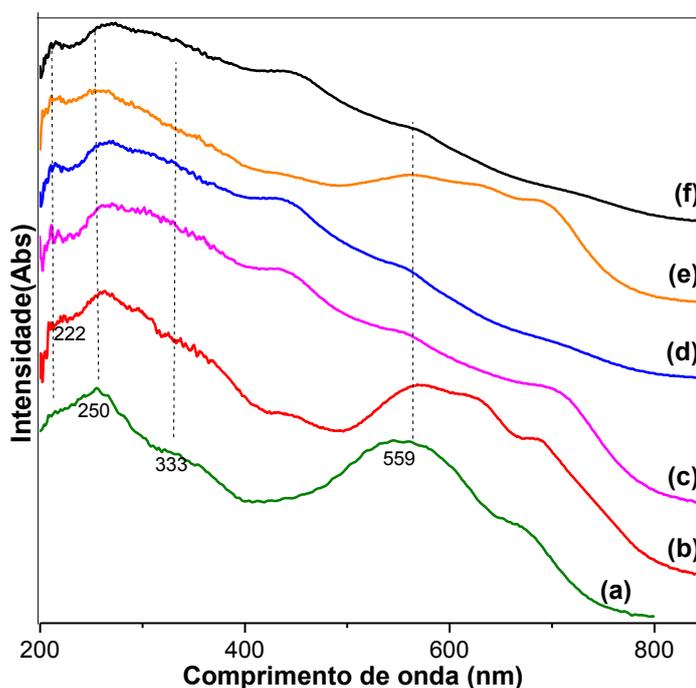


Figura 5.13 - Espectros de UV-Vis da (a) BENT-NH₂EG/5min/pH3, (b) BENT-NH₂EG/5min/pH7, (c) BENT-NH₂EG/5min/pH10, (d) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH3, (e) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH7 e (f) BENT-NH₂EG/5min/Glu/pH10.



5.3.2.5 Análise colorimétrica

Os valores dos parâmetros colorimétricos obtidos para os pigmentos preparados são mostrados na Tabela 3.5. Percebeu-se que as cores e variação de matriz foram dependentes do pH (Figura 5.14).

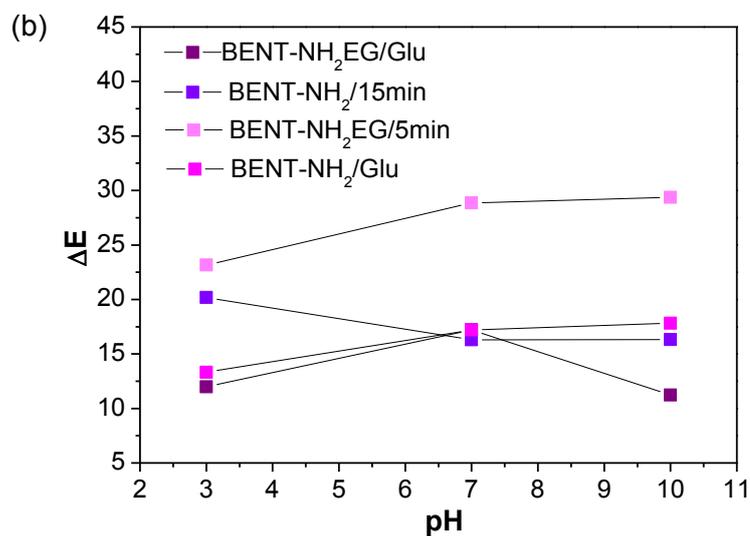
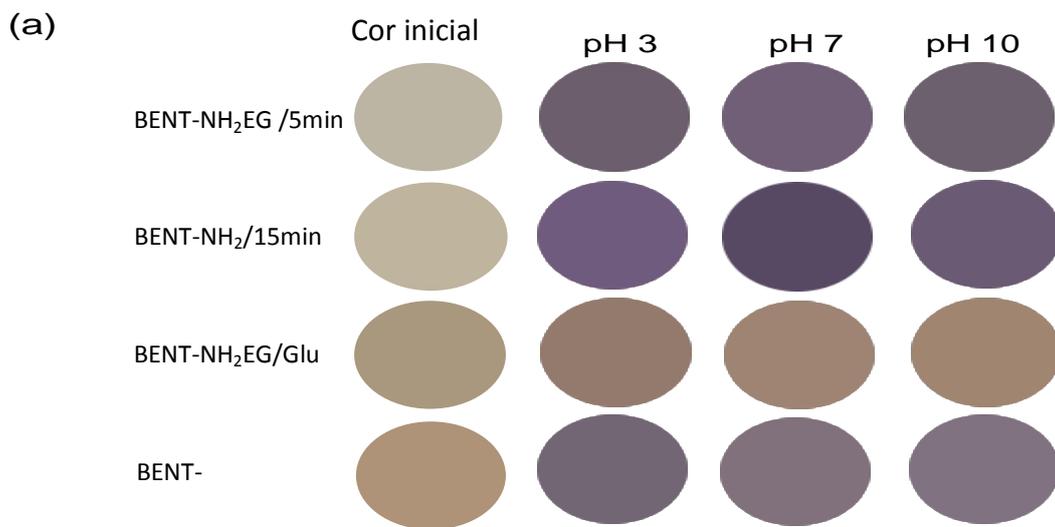
Tabela 5.5 - Os parâmetros colorimétricos L*, a* e b* para os diversos pigmentos obtidos comparados com o corante livre

Amostras	Condições	Coordenadas de cor CIE				
		L*	a*	b*	C*	H*
Corante violeta 5R	Inicial	33,88	1,56	-0,42	---	---
BENT-NH ₂ /EG/5min	Inicial	74,23	0,88	13,39	---	---
	pH 3	41,59	8,60	-6,30	-2,76	20,97
	pH 7	42,58	11,85	-11,13	2,84	26,71
	pH 10	42,02	7,10	-5,85	-4,22	19,78
BENT-NH ₂ /15min	Inicial	74,66	0,61	9,45	---	---
	pH 3	42,13	13,11	-14,81	10,31	25,27
	pH 7	41,58	10,78	-11,47	6,27	22,40
	pH10	40,63	11,19	-11,76	6,76	22,72
BENT-NH ₂ /EG/5min/Glu	Inicial	62,84	7,32	18,39	---	---
	pH 3	53,01	7,85	11,04	-6,25	3,91
	pH 7	57,35	7,95	15,11	-2,72	1,94
	pH 10	57,54	8,40	15,58	-2,09	2,16
BENT-NH ₂ /15min/Glu	Inicial	63,68	3,5	15,86	---	---
	pH 3	44,52	7,93	-5,33	-6,69	20,59
	pH 7	49,51	8,15	-3,37	-7,42	18,34
	pH 10	49,81	8,31	-4,79	-6,65	20,13

Em geral, grandes diferenças de cor (ΔE) foram encontradas para as amostras preparadas em pH 3, devido às modificações da bentonita e interação com o corante. Uma coloração violeta, com tons escuros, médios e claros foram obtidas quando amostras silanizadas (BENT-NH₂/EG/5min e BENT-NH₂/15min) interagiram com o corante violeta 5R. As amostras silanizadas obtidas sem EG (BENT-NH₂/15min) exibiram cores violeta-escuras em contato com o corante. Por outro lado, tons levemente violetas e acastanhados foram observados para as amostras tingidas contendo glutaraldeído. Observou-se um aumento significativo do L* comparado com o corante violeta 5R para todas as amostras tingidas, enquanto que a saturação C* e o tom variaram de forma diferente. Embora os valores de a* (cromaticidade verde) tenham aumentado em relação ao corante, os valores de b*

(cromaticidade azul) tornaram-se mais negativos. Estes resultados indicam que os pigmentos preparados exibiram cores características de violeta, com exceção das amostras BENT-NH₂EG/5min/Glu (pH 3-10). A cor característica acastanhada dessas amostras pode ser devida a uma variação na conformação do corante ou a um começo de uma degradação catalisada pela bentonita modificada com o híbrido na presença do solvente. A maior quantidade de silano presente nas amostras BENT-NH₂/15min parece favorecer a fixação do corante na bentonita modificada, possivelmente por interação eletrostática conforme os resultados de potencial zeta.

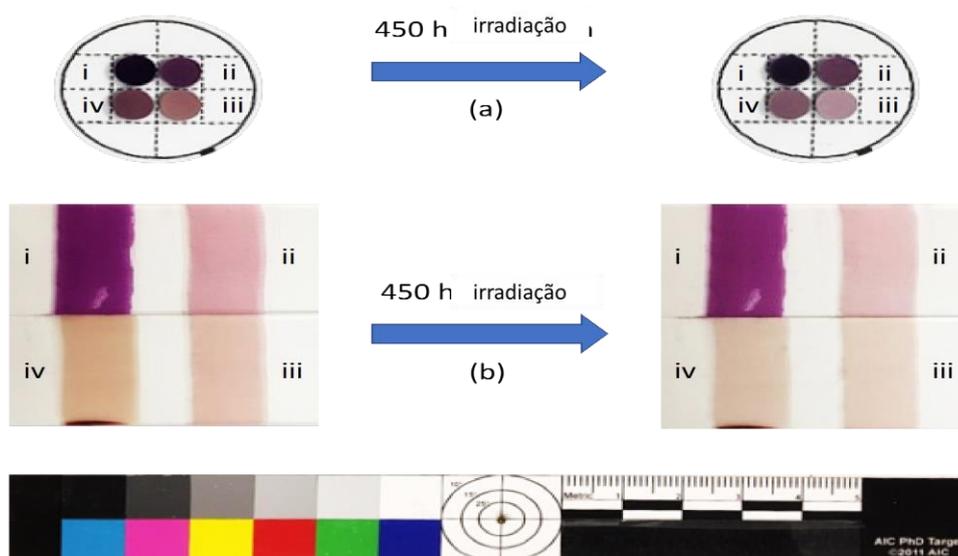
Figura 5.14 - Diagramas de cor digital baseados nos valores CIE-L* ab e (b) variação de diferença de cor (ΔE) para todos os pigmentos preparados a diferentes pH.



5.3.2.6 Envelhecimento induzido pela luz

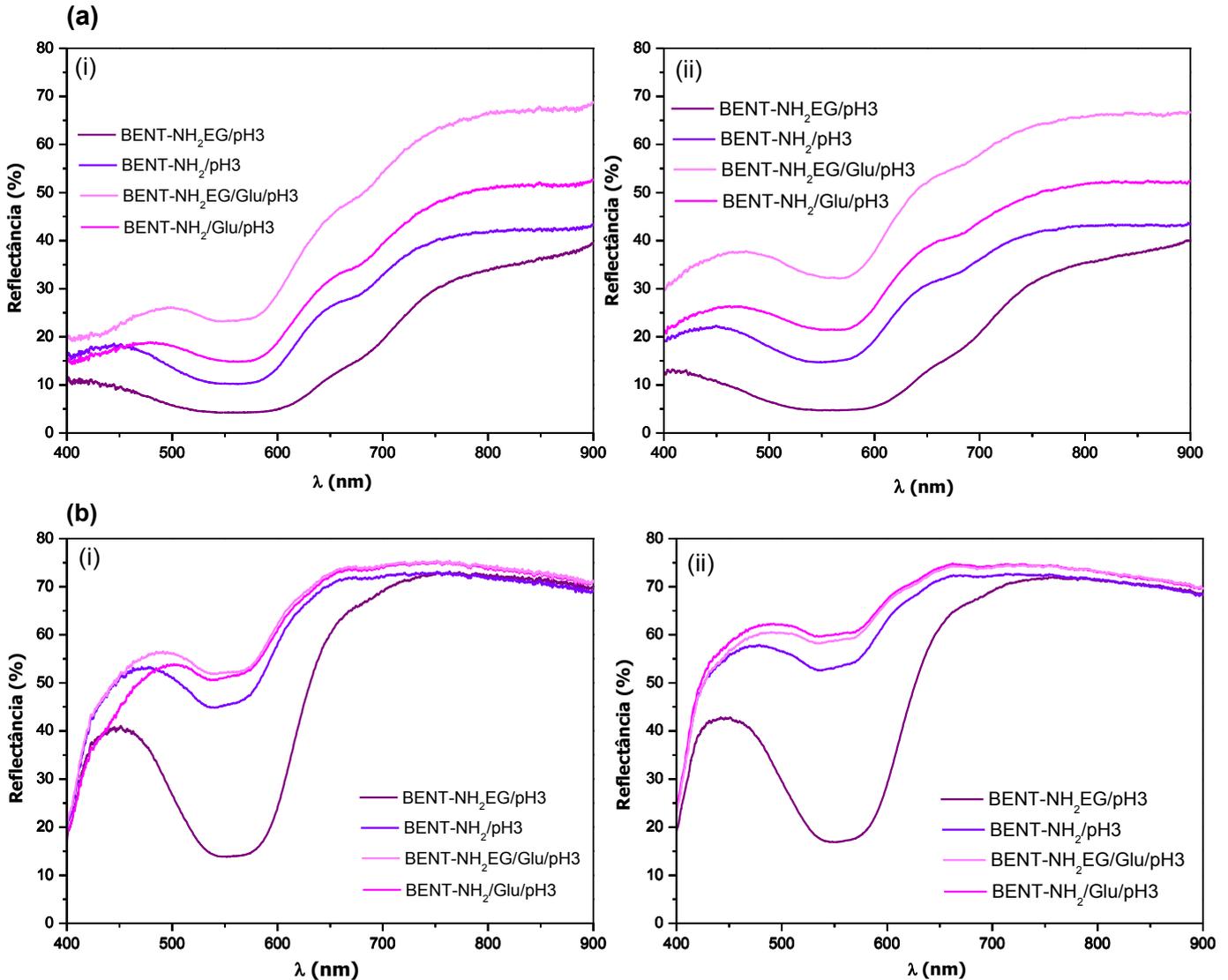
Para este estudo, apenas amostras preparadas em pH 3 foram selecionadas. As cores dos pigmentos sólidos e pinturas a óleo foram avaliadas frente à exposição à luz durante as 450 h (Figura 5.15). O tempo de envelhecimento definido no experimento foi equivalente há aproximadamente 38 anos de exposição normal de pinturas a óleo em um museu.

Figura 5.15 - (a) Pigmentos sólidos e (b) tintas a óleo relacionadas com (i) amostras BENT-NH₂/EG/5min/pH3, (ii) BENT-NH₂/15min/pH3, (iii) BENT-NH₂/EG/5min/Glu/pH3 e (iv) BENT-NH₂/15min/Glu/pH3 antes (esquerda) e após (à direita) o envelhecimento induzido por luz por 450 h.



A Figura 5.16 mostra os espectros de reflectância difusa dos pigmentos testados. Todas as amostras antes e depois do envelhecimento apresentaram reflexão entre 400-500 nm (violeta-azul esverdeado) e cerca de 650 nm (laranja-vermelho). A reflexão em torno de 550 nm (verde-amarelo) também é observada com um aumento após o envelhecimento e sugere um aumento do brilho nas amostras. Essas reflexões não foram observadas para a bentonita bruta (não mostrada) e foram atribuídas às transições dos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do corante.

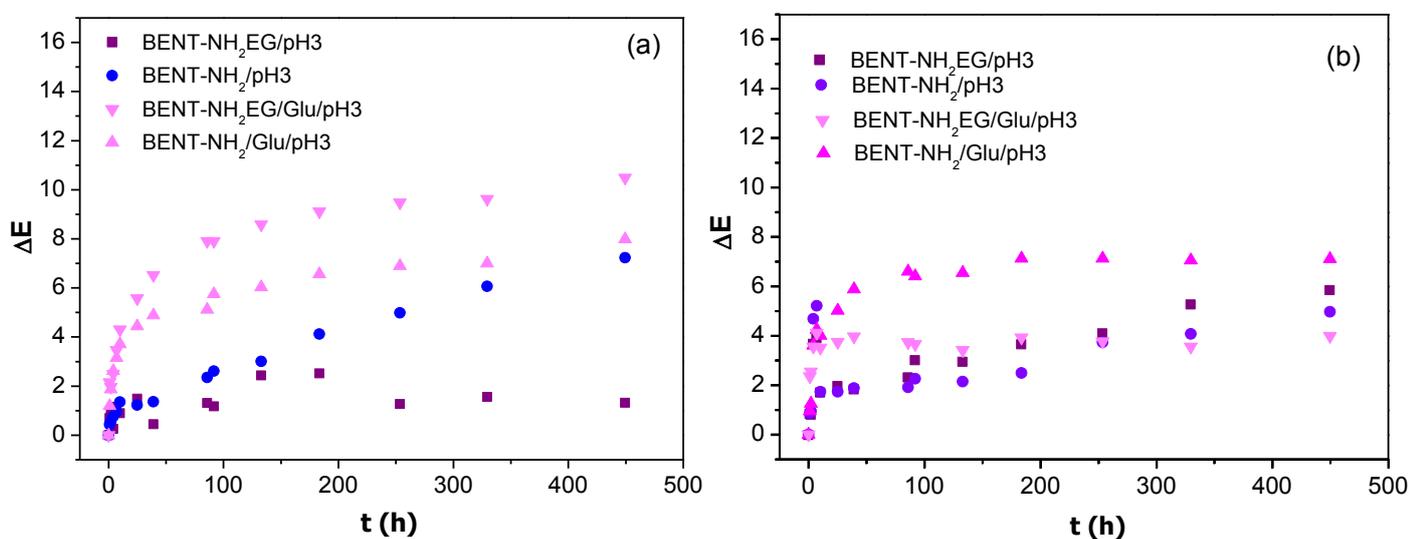
Figura 5.16 - Espectros de reflectância em função do comprimento de onda (λ) para (a) os pigmentos sólidos e (b) nas pinturas a óleo (i) antes e (ii) após o envelhecimento induzido pela luz durante 450 h.



Após o procedimento de envelhecimento para pinturas a óleo, os espectros mostraram um aumento na reflectância em 450 nm (azul violeta-escuro) para a amostra BENT-NH₂/EG/5min/pH3 e em torno de 500 nm (azul-verde). Além disso, uma nova banda apareceu a 600 nm (amarelo-amarelo-escuro) e pode ser atribuída à interação do óleo de linhaça com o corante adsorvido. As alterações nos perfis de reflectância antes e depois do envelhecimento para as pinturas a óleo frente aos respectivos pigmentos preparados corroboram as diferenças de cores entre eles.

As diferenças de cor (ΔE^*) obtidas a partir dos valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* para os pigmentos não envelhecidos e envelhecidos ou pinturas a óleo são mostradas na Figura 5.17. Após a exposição à luz, o desbotamento da cor ocorre em todas as amostras, tornando-se mais pronunciado na amostra BENT-NH₂/EG/5min/GLU/pH3. Os pigmentos sólidos apresentaram diferenças de cor inferiores a 10. Embora a formulação a óleo com BENT-NH₂-EG/5min/pH3 tenha alcançado valores mais elevados de ΔE^* em relação ao pigmento de referência, as amostras de tintas à óleo exibiram uma variação de cor e tonalidade próxima dos pigmentos sólidos ($\Delta E^* < 7$). Os resultados sugeriram alta estabilidade das formulações de tinta com a incorporação do óleo após secagem. Talvez o óleo de linhaça dificulte as reações com o oxigênio do ambiente e iniba o surgimento de radicais hidroxilas devido à formação de uma camada foto protetora.

Figura 5.17. Diferenças de cor (ΔE^*) entre (a) pigmentos sólidos e (b) amostras de pinturas a óleo expostas ao envelhecimento induzido por luz por tempos (t) de até 450 h.



5.4 Conclusões

Os sólidos organofuncionalizados contendo silano e glutaraldeído foram preparados e caracterizados com sucesso.

Todos os sólidos modificados neste trabalho apresentaram capacidade de fixação do corante reativo violeta 5R. A quantidade de corante aumentou em pH 3,0 resultando em uma

cor mais intensa. Alguns parâmetros como o pH, a ausência ou presença de solvente e a presença de grupos amino-imina em bentonitas silanizadas influenciaram as cores dos pigmentos preparados. De um modo geral, a formação da imina não favoreceu a fixação do corante nos vários pHs.

As formulações de tintas a óleo apresentaram menores diferenças de cor quando comparadas aos pigmentos sólidos e podem simular formulações reais de tintas para pinturas. Os testes de envelhecimento revelaram a alta estabilidade dos pigmentos preparados mesmo após 450 h de exposição à luz, destacando-os como novos pigmentos estáveis.

Capítulo VI – Considerações finais

6 Considerações finais

Bentonita sódica foi utilizada como material precursor para a síntese de material multifuncional cujas preparações foram realizadas por silanização em reator de micro-ondas por irradiação em tempos de 5 a 30 min e a 323 K, em solventes (apolares e polares) e sem solvente.

Todas as preparações demonstraram o sucesso da reação, sendo que as preparações em 5 min com e sem etilenoglicol tiveram graus de organofuncionalização maiores. O uso de solventes apolares como hexano e tolueno, também resultaram em altos graus de imobilização do silano. As silanizações em outros solventes próticos como etanol e isopropanol resultaram em organofuncionalização inferior possivelmente pelo efeito de ligação de hidrogênio entre o solvente e o silano. Esse mesmo comportamento também é observado para reação pelo aquecimento convencional, no entanto, para a reação em micro-ondas outros efeitos relacionados ao solvente como constante dielétrica e fator de dissipação se mostraram relevantes. Dessa forma, etilenoglicol, o qual possui baixa constante dielétrica e alto fator de dissipação, foi o solvente mais adequado na silanização. No entanto, deve ser ressaltado que a presença de moléculas de etilenoglicol no sólido final também foi observada, ilustrando claramente que as propriedades finais podem ser alteradas.

As bentonitas organofuncionalizadas foram aplicadas na remoção de corante e cobre (II) em meio aquoso e as propriedades antimicrobianas dos sólidos contendo cobre foram investigadas. As amostras se mostraram bons adsorventes para cobre (II) em dosagem de 75 mg, 40 min e em pH 6 com retenção máxima de 148,7 mg por grama de sólido. Todos os sólidos apresentaram atividade antimicrobiana frente à *Staphylococcus aureus* embora o valor da CIM tenha sido melhor para a bentonita pura saturada com cobre ($62,5 \mu\text{g mL}^{-1}$). No entanto, o sólido com maior grau de organofuncionalização e, portanto, maior teor de cobre (II) adsorvido, apresentou atividade antimicrobiana frente a *Escherichia coli* cujo valor foi de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$.

As aminobentonitas obtidas em etileno glicol, hexano e tolueno se mostraram bons adsorventes para o corante têxtil violeta 5R em pH 2,0 e em tempos de 70, 180 ou 150 min, respectivamente. Para todos os ensaios de adsorção do corante, o sólido preparado em etilenoglicol teve melhor desempenho com valor de retenção máxima de 166,2 mg

g^{-1} , que é muito superior a outros adsorventes estudados na literatura como carvão ativado e hidróxido duplo lamelar.

As bentonitas silanizadas reagiram com glutaraldeído resultando em novos materiais orgânicos funcionalizados contendo o grupo amino-imina. Os sólidos obtidos se mostraram promissores na obtenção de novos pigmentos estáveis podendo ser também aplicados na produção de pigmentos com durabilidade.

Os resultados desse estudo comprovaram que bentonitas multifuncionais obtidas por silanização em reator de micro-ondas são materiais de fácil preparação e apresentaram propriedades melhoradas em comparação à bentonita sódica podendo ser aplicadas tanto como adsorventes para metais e corantes em solução como para síntese de novos pigmentos com coloração violeta.

Capítulo VII – Referências bibliográficas

7 REFERÊNCIAS

ABDELLAOUI, Y.; OLGUÍN, M.T.; ABATAL, M.; ALI, B.; MENDEZ, S.E.D.; SANTIAGO, A.A. Comparison of the divalent heavy metals (Pb, Cu and Cd) adsorption behavior by montmorillonite-KSF and their calcium- and sodium-forms. *Superlattice. Microst.* vol. 127, 165:175, 2019.

ABD, M.E., EL-AZIZ. A.; KHOLOD H; KAMAL, B.; K.A. ALI C,D , M.S. ABDEL-AZIZ E , S. KAMEL F. Biodegradable grafting cellulose/clay composites for metal ions removal. *Int. J. Biol. Macromol.* vol. 118, 2256:2264, 2018.

AGUIAR, J.E.; CECÍLIA, J.A.; TAVARES, P.A.S.; AZEVEDO, D.C.S.; CASTELLÓN, E.R.; LUCENA, S.M.P.; JUNIOR, IJ.S. Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures. *Appl. Clay Sci.* vol. 135, 35:44 2017.

ALEMÁN, J.; CHADWICK, A. V. ; HE, J.; HESS, M.; HORIE5, K. , JONES, R.G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic–organic hybrid materials. *Pure Appl. Chem., IUPAC*, vol. 79, 1801:1829, 2007.

AMADIO, T.M.; HOTZA, D.; NETO, J.B.R.; BLOSI, M.; COSTA, A.L.; DONDI, M. Bentonites functionalized by impregnation with TiO₂, Pd and Au Nanoparticles. *Appl. Clay Sci.*, vol. 146, 1:6, 2017.

AMARI, A.; CHLENDI, M.; GANNOUNI, A.; BELLAGI, A. Optimised activation of bentonite for toluene adsorption. *Appl. Clay Sci.* 47, 457:461, 2010.

ANIRUDHAN, T.S.; JALAJAMONY, S.; SREEKUMARI, S.S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalized bentonites. *Appl. Clay Sci.* vol. 65:66, 67:71, 2012.

ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.* vol. 95, 215:225, 2015.

ANNA, B.; KLEOPAS, M.; CONSTANTINE, S.; ANESTIS, F.; MARIA, B. Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono and multi-metal systems. *Environ. Earth Sci.* vol. 73, 5435:5444, 2015.

ASGARI, M.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. *Appl. Clay Sci.* vol.153, 228:238, 2018.

BALDASSARI, S.; KOMARNENI, S.; MARIANI, E.; VILLA, C. Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays. *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, 134:141, 2006.

BALELA, M.D.L.; AMORES, K.L.S. Electroless deposition of copper nanoparticle for antimicrobial coating. *Mater. Chem. Physics*. vol. 225, 393:398, 2019.

BARNETT, J.R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments. *Opt. Las. TECHNOL*. vol. 38, 445:453, 2006.

BJORK, P.; KARLSTROM, E., LINNROS, J. Effect of microwave-assisted silanization on sensing properties of silicon nanoribbon FETs. *Sens. Actuators*, vol. 209, 586:595, 2015.

BEE, S.; ABDULLAH, M.A.A.; BEE, S.; SIN, L.T.; RAHMAT, A.R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. *Prog. Polym. Sci.* vol. 85, 57:82, 2018.

BELHOUCAT, N.; ZAGHOUANE-BOUDIA, H.; VISERAS, C. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Appl. Clay Sci.* vol. 135, 9:15, 2017.

BELLO, O.S.; SIANG, T.T.; AHMAD, M.A. Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R reactive dye from aqueous solution by cocoa pod husk-based activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Chem. Eng.* vol. 7, 378:388, 2011.

BENEŠ, L., MELÁNOVÁ, K., SVOBODA, J., ZIMA, V. Intercalation chemistry of layered vanadyl phosphate: a review. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* vol. 73, 33:53, 2012.

BERGAYA, B.K.G.; LAGALY, T.G.; Cation and Anion Exchange. In *Handbook of Clay Science*, France, Chapter 12, 1st edition. *Developments in Clay Science*, 5A, Elsevier, 2006.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. GENERAL. Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, Chapter 1, *Handbook of Clay Science*, 2nd edition. *Developments in Clay Science*, 5A, Elsevier, 1:17, 2013.

BERGAYA, F., JABER, M., JEAN-FRANÇOIS, L. Clays and clay minerals. In: Galimberti, M. (Ed.), *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology and Applications*. Wiley, New York, pp. 3:44, 2011.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S.J.; SILVA, M.G.C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, 73:79, 2011.

BERTUOLI, P.T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Appl. Clay Sci.*, vol. 87, 46:51, 2014.

BHATTACHARYYA, R.; RAY, S.K. Micro- and nano-sized bentonite filled composite superabsorbents of chitosan and acrylic copolymer for removal of synthetic dyes from water. *Appl. Clay Sci.* vol. 101, 510:520, 2014.

BRITO, D. F.; FILHO, E.C.S.; FONSECA, M.G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, 7080:7090, 2018.

BRUCE, A.N. LIEBER, D.; HUA, I.; HOWARTER, A. Rational interface design of epoxy–organoclay nanocomposites: Role of structure-property relationship for silane modifiers. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 419, 73:78, 2014.

BUKALOV B.S.; AYSIN, R.R.; LEITES, L.A.; KURYKIN, M.A.; KHRUSTALEV, V.N. Non-rigid molecule of copper(II) diminate $\text{Cu}[\text{CF}_3\text{C}(\text{NH})\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{NH})\text{CF}_3]_2$, its conformational polymorphism in crystal and structure in solutions (Raman, UV-Vis and quantum chemistry study). *J. of Mol. Struct.*, vol. 1098, 246:254, 2015.

BUTTRESS, A.; JONES, A.; KINGMAN, S. Microwave processing of cement and concrete materials – towards an industrial reality. *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, 112:123, 2015.

CABUKA, M.; ALANB, Y.; UNAL, H.I. Enhanced electrokinetic properties and antimicrobial activities of biodegradable chitosan/organo-bentonite composites. *Carbohydr. Polym.*, vol. 161, 71:81, 2017.

CANTUARIA, M. L.; NETO, A.F.A.; NASCIMENTO, E.S.; VIEIRA, M.G.A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation. *J. Clean. Prod.*, vol. 112, 1112:1121, 2016.

CARRADO, K. A. Clay structure, surface acidity and catalysis. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New York: Marcel Dekker, 1:38, 2004.

CHEN, C.; MA, Y.; WANG, C. Investigation of electrochemical performance of montmorillonite clay as Li-ion battery electrode. *Sustainable Mater. Tech.* vol. 19, 1:5, 2018.

CHEN, C.; TANG, Z.; MA, Y.; QIU, W.; YANG, F.; MEI, J.; XIE, J. Physicochemical, microstructural, antioxidant and antimicrobial properties of active packaging films based on poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposite incorporated with tea polyphenols. *Prog. Org. Coat.* vol. 123, 176:184, 2018.

CHERBANSKI, R. Numerical study of heat and mass transfer in the microwave – assisted and conventional packed bed reactors with an irreversible first-order endothermic chemical reaction. *Chem. Eng. Process.* vol. 86, 104:115, 2014.

CHIU, C.; HUANG, T.; WANG, Y.; ALAMANI, B.G. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Prog. Polym. Sci.* vol. 39, 443:485, 2014.

CHOO, K.Y.; BAI, K. The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods. *Appl. Clay Sci.* 126, 153:159, 2016.

CHU, Y.; KHAN, M.S.; WANG, F.; XIA, M.; LEI, W.; ZHU, S. Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto raw and arginine-modified montmorillonite. *Adv. Powder technol.* vol 30, 1067:1078, 2019.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic chemistry*, 2 ed., Oxford University Press, USA, 2012.

CONNOLLY, M. ZHANG, Y.; MAHRI, S.; BROWN, D.M.; ORTUNO, N.; JORDÁ-BENEYTO, M.; MACIASZEK, K.; STONE, V.; FERNANDES, T.F.; JOHNSTON, H.J. The influence of organic modification on the cytotoxicity of clay particles to keratinocytes, hepatocytes and macrophages; an investigation towards the safe use of polymer-clay nanocomposite packaging. *Food Chem Toxicol.* vol.126, 178:191, 2019.

DAMARDJI, B.; KHALAF, H.; DUCLAUX, L.; DAVID, B. Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 44, 201:205, 2009.

D'AMICO, D.A.; OLLIER, R.P.; ALVAREZ V.A.; SCHROEDER, W.F.; CYRAS, V.P. Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange. *Appl. Clay Sci.* vol. 99, 254:260, 2014.

DAS, G.; KALITA, R.D.; GOGOI, P.; BURAGOHAIN, A.K.; KARAK, N. Antibacterial activities of copper nanoparticle-decorated organically modified montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, vol. 90, 18:26, 2014.

EI-DIB, F.I.; TAWFIK, F.M.; ESHAQ, G.; HEFNI, H.H.H.; ELMETWALLY, A.E. Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized Bentonite and Bentonite based organoclays. *Int. J. Biol. Macromol.* vol. 86, 750:755, 2016.

DOTTO, G.L.; RODRIGUES, F.K.; TANABE, E.H.; FRÖHLICH, R.; BERTUOL, D.A.; MARTINS, T.R.; FOLETTO, E.L. Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, 3:3239, 2016.

DRELICH, J.; BOWEN, L.; BOWEN, P.; HWANG, JIANN-YANG; MILLS, O.; HOFFMAN, D. Vermiculite decorated with copper nanoparticles: novel antibacterial hybrid material. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, 9435:9443, 2011.

DUANE, M.M.; ROBERT, C.R. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

EID, M.S.; AZZAMA, G. H.; ESHAQA, A. M.; RABIEA, A. A.; BAKR, A.; ALI, A.; ABD-ELAAL A, A. E.; EL METWALLY, B.; SALAH, M.; TAWFIKA. Preparation

and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu(II) from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* vol. 89, 507:517, 2016.

EISAZADEH, A.; KASSIM, K.A.; NUR, H. Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonite and lateritic clays. *Appl. Clay Sci.*, vol. 67:68, 5:10, 2012.

EL ADRAA, K.; GEORGELIN, T.; LAMBERT, J.; AL-RABAA, A.; JABER, F.; TIELENS, F.; JABER, M. Montmorillonite-cysteine composites for heavy metal cation complexation: a combined experimental and theoretical study. *Chem. Eng. J.*, vol. 314, 406:417, 2017.

EL-HASHANI, A.; EL-DALI, A.; ELSHERIF, K.M. Spectral Study of Aggregation Behavior of Remazol Brilliant Violet-5r Dye in Cationic Ligand Solutions. *J. Am. Chem. Sci.*, vol. 7, 160:167, 2015.

ELOVICH, S.Y., LARINOV, O.G. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv Sib Otd An Khim*, 209:216, 1962.

EREN, E.; AFSIN, B. An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, 682:691, 2008.

ERVITHAYASUPORN, V.; CHANMUNGKALAKULA, S.; CHURINTHORN, N.; JAROENTOMECHAI, T.; HANPRASIT, S.; SODKHOMKHUM, S.; KAEWPIJIT, P.; KIATKAMJORNWONG, S. Modifying interlayer space of montmorillonite with octakis (3-(1-methylimidazolium)propyl) octasilsesquioxane chloride. *Appl. Clay Sci.* vol.171, 6:13, 2019.

ESPINOLA, J.G.P.; FREITAS, J.M.P.; OLIVEIRA, S.F.; AIROLDI, C. Chemisorption of some divalent cations on silica modified through the reaction of pentane-2,4-dione with 3-propylethylenediamine silica gel. *Colloids Surf.* vol. 68, 261:266, 1992.

FARIAS, A.F.F.; MOURA, K.F.; SOUZA, J.K.D.; LIMA, R.O.; NASCIMENTO, J.D.S.S.; CUTRIM, A.A.; LONGO, E.; ARAÚJO, A.S.; FILHO, J.R.C.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. *Fuel*, vol. 160, 357:365, 2015.

FAVERO, J.S.; SANTOS, V.; WEISS-ANGELI, V.; GOMES, L.B.; VERAS, D.G.; DANI, N.; MEXIAS, A.S.; BERGMANN, C.P. Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications *Appl. Clay Sci.* vol.175, 40:46, 2019.

FERHANT, M.; KADOUCHE, S.; DROUCHE, N.; MESSAOUDI, K.; MESSAOUDI, B.; LOUNICI, H. Competitive adsorption of toxic metals on bentonite and use of chitosan as flocculent coagulant to speed up the settling of generated clay suspensions. *Chemosphere*. vol. 165, 87:93, 2016.

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

FERRARI, A.; FRIEDRICH, A.; WEILL, A. WOLMAN, F.; LEONI, J. Antibody labeling with remazol brilliant violet 5R, a vinylsulphonic reactive dye. *J. Immunoassay Immunochem.* vol. 34, 323:332, 2013,

FOLETTTO, E.L.; PAZ, D.S.; GÜNDEL, A. Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. *Appl. Clay Sci.* vol. 83:84, 63:67. 2013.

FONSECA, M.G.; AIROLDI, C. Action of silylating agents on a chrysotile surface and subsequent reactions with 2-pyridine and 2-thiophene carbaldehydes. *J. Mater.*, vol.9, 1375:1380, 1999.

FONSECA, M.G.; BARONE, J.S.; AIROLDI, C. Self-organized inorganic-organic hybrids induced by silylating agents with phyllosilicate-like structure and the influence of the adsorption of cations. *Clays Clay Miner.*, vol. 48, 638:647, 2000.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos, *Quim. Nova*, vol. 26, 699:707, 2003.

FONSECA, M.G.; FILHO, E.C.S.; JUNIOR, R.S.A.M.; ARAKAKI, L.N.H., ESPINOLA, J.G.P.; AIROLDI, C. Zinc phyllosilicates containing amino pendant groups. *J. Solid State Chem.*, vol. 177, 2316:2322, 2004.

FONSECA, M.G.; ALMEIDA, R.K.S.; ARAKAKI, L.N.H.; ESPINOLA, J.G.P.; AIROLDI, C. Vermiculite as a useful host for guest cyclic aliphatic amine intercalation, followed by cation adsorption, *J. Colloids Surf.*, vol. 280, 39:44, 2006.

FORTUNY, M.; RAMO, A.L.D.; DARIVA, C.; DARIVA, C.; EGUE, S.M.S.; SANTOS, A.F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo, *Quim. Nova*, 6:1553, 2008.

FOURNIER, F., VIGUERIE, L., BALME, S., JANOT, J., WALTER, P., JABER, M. Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. *Appl. Clay Sci.* vol. 130, 12:17, 2016.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.*, vol. 57 (A), 385:470, 1907.

FUTALAN, C.M.; KAN, C.; DALIDA, M.L.; HSIEN, K.J.; PASCUA, C.; WAN, M.W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr. Polym.* vol. 83, 528:536, 2011.

FU, Y.T.; HEINZ, H. Structure and cleavage energy of surfactant-modified clay minerals: Influence of CEC, head group and chain length. *Philos. Mag.* vol. 90, 2415:2424, 2010.

GANGULY, S.; DANA, K.; MUKHOPADHYAY, T. K.; PARYA, T. K.; GHATAK, S. Organophilic Nano Clay: A Comprehensive Review. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, vol. 70, 189:206, 2011.

GARCÍA, N.; BENITO, E.; GUZMÁN, J.; FRANCISCO, R.; TIEMBLO, P. Microwave versus Conventional Heating in the Grafting of Alkyltrimethoxysilanes onto Silica Particles. *Langmuir*, vol. 26, 5499:5506, 2010.

GATES, W.P. X-ray Absorption Spectroscopy, Chapter 1, *Handbook of Clay Science*, 2nd edition. *Developments in Clay Science*, 5A, Elsevier, vol. 137:160, 2013.

GE, X.; LI, M.; LI, X.X. CHO, U.R. Effects of silane coupling agents on the properties of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites synthesized by a novel green method *Appl. Clay Sci.* vol. 118 265:275, 2015.

GE, X.; ZHANG, Z.; YU, H.; ZHANG, B.; CHO, U.R. Study on viscoelastic behaviors of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites compatibilized by different silane coupling agents. *Appl. Clay Sci.* vol.157, 274:282, 2018.

GEYER, B.; HUNDSHAMMER, T.; ROHNER, S.; LORENZ, G.; KANDELBAUER, A. Predicting thermal and thermo-oxidative stability of silane-modified clay minerals using thermogravimetry and isoconversional kinetic analysis. *Appl. Clay Sci.* vol.101, 251:259, 2014.

GIRASE, B.; DEPAN, D.; SHAH, J.S.; XU, W.; MISRA, R.D.K. Silver–clay nanohybrid structure for effective and diffusion-controlled antimicrobial activity. *Mater. Sci. Eng. C.* vol. 31, 1759:1766, 2011.

GLATSTEIN, D.A.; FRANCISCA, F.M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. *Appl. Clay Sci.* vol.118, 61:67, 2015.

GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, 5439:5443, 2010.

GÖK, O.; ÖZCAN, A.S. Structural characterization of dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide modified sepiolite and its adsorption isotherm studies. *J. Mol. Struct.* vol. 1007, 36:44, 2012.

GÓMEZ-POZUELO, G.; SANZ-PÉREZ, E.S.; ARENCIBIA, A.; PIZARRO, P.; SANZ, R.; SERRANO, D.P. CO₂ adsorption on amine-functionalized clays. *Microporous Mesoporous Mater.* vol. 282, 38:47, 2019.

GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G. A simple method for physical purification of bentonite. *Appl. Clay Sci.* vol. 119, 294:300, 2016.

GRABOWSKA, B.; SITARZ, M.; OLEJNIK, E.; KACZMARSKA, K.; TYLISZCZAK, B. FT-IR and FT Raman studies of cross-linking processes with Ca^{2+} ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Part II. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* vol. 151, 27:33, 2015.

HÄFFNER, S.M.; MALMSTEN, M. Membrane interactions and antimicrobial effects of inorganic nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 248, 105:128, 2017.

HAMAD, H.; EZZEDDINE, Z., KANAAN, S., LAKIS,, F., HIJAZI, A., MOUSSAWI, M. A novel modification and selective route for the adsorption of Pb^{2+} by oak charcoal functionalized with glutaraldehyde. *Adv. Powder Technol.* vol. 27, 631:637, 2016.

HAN, H.; RAFIQ, M.K.; ZHOU, T.; XU, R.; MASEK, O.; LI, X. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* vol. 369, 780:796, 2019.

HARVEY, C.C.; LAGALY, G. Industrial applications. In *Handbook of Clay Science*, 2nd edition, Developments in Clay Science, chapter 10, vol.5, France, Elsevier, 2013.

HASHEMIAN, S., SALARI, K., SALEHIFAR, H., YAZDI, Z.A. Removal of azo dyes (Violet B and Violet 5R) from aqueous solution using new activated carbon developed from orange peel. *J. Chem.* vol. 2013, 1:10, 2013.

HASSANIEN, M.M.; ABOU-EL-SHERBINI, K.S.; AL-MUAIKEL, N.S. Immobilization of methylene blue onto bentonite and its application in the extraction of mercury (II). *J. Hazard. Mater.* vol. 178, 94:100, 2010.

HE, H.; DUCHET, J.; GALY J.; GERARD, J.F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 288,171:176, 2005.

HE, H.; ZHU, Q.T.J.; YUAN, P.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. *Appl. Clay Sci.* vol.71, 15:20, 2013.

HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R.L., THEND, B.K.G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Appl. Clay Sci.* vol.100, 22:28, 2014.

HEINZ, H.; VAIA, R.A.; KRISHNAMOORTI, R.; FARMER, B.L. Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity. *Chem. Mater.* vol. 19, 59:68, 2007.

HITZKY, E.R.; MEERBEEK, A.V. Clay mineral and organoclay–polymer nanocomposite. *Handbook of Clay Science*, vol. 1, 583:621, 2006.

- HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U.S.; WIESBROCK, F. Microwave Assisted Polymer Synthesis. vol. 274. Springer, 1:44, 2016.
- HOUHOUNE, F.; NIBOU D.; CHEGROUCHE, S.; MENACER, S. Behaviour of modified Hexadecyltrimethylammonium bromide Bentonite toward Uranium species. *J. Environ. Chem. Eng.* vol. 4, 3459:3467, 2016.
- HOWARTER, J.; YOUNGBLOOD, P. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*, vol. 22, 11142:11147, 2006.
- HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* vol. 34, 451:465, 1999.
- HUANG, R.; ZHANG, L.; HU, P.; WANG, J. Adsorptive removal of congo red from aqueous solution using crosslinked chitosan and crosslinked chitosan immobilized bentonite. *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 86, 496:504, 2016.
- HUBBE, M.A., BECK, K.R., O'NEOL, W.G., SHARMA, Y.C. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous solution: a review. *Dyes. Bio. Resour.* vol. 7, 2592:2687, 2012.
- HU, C.; ZHU, P.; CAI, M.; HU, H.; FU, Q. Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* vol.143, 320:326, 2017.
- HUNDÁKOVA, M.; VALASKOVÁ, M.; TOMASEK, V.; PAZDZIORA, E.; MATEJOVA, K. Silver and/or copper vermiculites and their antibacterial effect. *Acta Geodyn. Geomater.* vol.10, 97:104, 2013.
- HUO, X.; WU, L.; LIAO, L.; XIA, Z.; WANG, L. The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Tech.*, vol. 224, 241:246, 2012.
- HUSKIC, M.; ZIGON, M.; IVANKOVIC, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. *Appl. Clay Sci.* vol. 85, 109:115, 2013.
- IJAGBEMI, C.O.; BAEK, M.; KIM, D. Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni²⁺ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *J. Hazard. Mater.* vol.174, 746:755, 2010.
- JABER M.; MIEHE-BRENDLE J.; ROUX M.; DENTZER, J.; LE DRED, R.; GUTH, J-L. A new Al, Mg-organoclay, *New J. Chem.*, vol. 26, 1597:1600, 2002.
- JABER, M.; MIEHE-BRENDLE, J.; DELMOTTE, L.; DRED, R. L. New range of Al-Mg organoclays with tailored hydrophobicity: incorporation of fluoride as a local probe to study the octahedral character. *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 65, 155:163, 2003.

JABER, M.; MIEHE-BRENDLE, J.; MICHELIN, L., MICHELIN, L.; DELMOTTE, L. Heavy metal retention by organoclays: synthesis, applications, and retention mechanism. *Chem. Mater.*, vol. 17, 5275:5281, 2005.

JABER, M.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J. Synthesis, characterization and applications of 2:1 phyllosilicates and organophyllosilicates: Contribution of fluoride to study the octahedral sheet, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, 121:127, 2008.

JABER, M.; GEORGELIN, T.; BAZZI, H.; COSTA-TORRO, F.; LAMBERT, J.F. Selectivities in adsorption and peptidic condensation in the (arginine and glutamic acid)/montmorillonite clay system. *J. Phys. Chem. C*. vol.44, 25447:25455, 2014.

JIANG, W.; CHEN, X.; PAN, B.; ZHANG, Q.; TENG, L.; CHEN, Y.; LIU, L. Spherical polystyrene-supported chitosan thin film of fast kinetics and high capacity for copper removal. *J. Hazard. Mater.* vol. 276, 295:301, 2014.

JINCHENG, W.; XIAOYU, Z.; WENLI, H.; NAN, X.; XINGCHEN, P. Synthesis of hyper-branched quaternary ammonium salt and its application into montmorillonite. *Powder Technol.* vol. 221, 80:89, 2012.

JOHANSSON, U.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W.; FROST, R.L. Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces. *Clays Clay Miner.*, vol.34, 239:246, 1999.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* vol. 6, 4676:4697, 2018.

KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; UFER, K.; MEYER, F.M. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. *Appl. Clay Sci.* vol.22, 145:151, 2002.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H.N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Mol. Liq.* vol.256, 395:407, 2018.

KAUSHIK, C.P.; TUTEJA, R.; KAUSHIK, N.; SHARMA, J.K. Minimization of organic chemical load in direct dyes effluent using low cost adsorbents, *J. Chem. Eng.* vol.155, 234:240, 2009.

KHEZERLOUA, A.; ALIZADEH-SANIB, M.; AZIZI-LALABADIB, M.; EHSANI, A. Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viroses. *Microb. Pathogenesis*, vol. 123, 505:526, 2018.

KOMADEL, P. J. MADEJOVA, J. Acid Activation of Clay Minerals. Chapter 10.1, *Handbook of Clay Science*, 2^a ed. *Developments in Clay Science*, 5A, Elsevier, 385:409, 2013.

- KOMARNENI, S.; ROY, R. Titania gel spheres by a new sol-gel process. *Mater. Lett.* vol. 3, 165:167, 1985.
- KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A. Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation. *Appl. Clay Sci.* vol. 42, 432:438, 2009.
- KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A.; BENSMAILI, A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. *Appl. Clay Sci.* vol. 59:60, 76:83, 2012.
- KOSTENKO, L.S.; TOMASHCHUK, I.I.; KOVALCHUK, T.V.; ZAPOROZHETS. Bentonites with grafted aminogroups: Synthesis, protolytic properties and assessing Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity *Appl. Clay Sci.* vol.172, 49:56, 2019.
- KOWALCZYK, K.; TOPINSKI, J.; KOWALCZYK, A. Preparation and characterisation of montmorillonite-ammonium silane surface layers promoting adhesion between steel and a polyurethane adhesive. *Intern. J. Adhesion Adhesives*, vol. 82, 153:159, 2018.
- KRISHNAN, B.; MAHALINGAM, S. Improved surface morphology of silver/copper oxide/bentonite nanocomposite using aliphatic ammonium based ionic liquid for enhanced biological activities. *J. Mol. Liq.*, vol. 241, 1044:1058, 2017^a.
- KRISHNAN, B.; MAHALINGAM, S. Ag/TiO₂/bentonite nanocomposite for biological applications: Synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxic investigations. *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, 2265:2280, 2017^b.
- KUMARARAJA, P.; MANJIAH, K. M.; BATTA, S. C.; SARKAR, B. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterization, equilibrium study and plant growth experiment. *Appl. Clay Sci.* vol. 137, 115:122, 2017.
- LAGALY, G., WEISS, A. Arrangement and orientation of cationic tensides on silicate surfaces. 2. Paraffin-like structures in alkylammonium layer silicates with a high layer charge (mica). *Koll. Z. Z. Polym.* 237, 364:368, 1970.
- LAGALY, G., WEISS, A. Arrangement and orientation of cationic tensides on silicate surfaces. 4. Arrangement of alkylammonium ions in low-charged silicates in films. *Koll. Z. Z. Polym.* 243, 48:55. 1971.
- LAGALY, G.; OGAWA, M., DÉKÁNY, I. X-Ray absorption spectroscopy. In: BERGAYA, F. et al., *Handbook of Clay Science*, Amsterdam: Elsevier Ltd., 19:86, 2006.
- LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions, Chapter 10.3, *Handbook of Clay Science*, 2nd edition. *Developments in Clay Science*, 5A, Elsevier, 435:505, 2013.

- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, vol. 24, 1:39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. vol. 40, 1361:1403, 1918.
- LEÓN, A.T.; NUNES, D.G.; RUBIO, J. Adsorption of Cu ions onto a 1.10 phenanthroline-grafted brazilian bentonite. Clays Clay Miner. vol. 51, 58:64, 2003.
- LI, C.; XUE, F.; DING, E.; HE, X. Glutaraldehyde assisted synthesis of collagen derivative modified Fe³⁺/TiO² nanocomposite and their enhanced photocatalytic activity. Applied. Surf. Sci. vol. 356, 852:861, 2015.
- LIDSTROM, P; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - a review, Tetrahedron, vol. 57, 9225:9283, 2001.
- LI, J.; ZHU, L.; CAI, W. Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water. Colloids Surf. A, vol. 281, 177:183, 2006^a.
- LI, J.; ZHU, L.; CAI, W. Microwave enhanced-sorption of dyestuffs to dual-cation organobentonites from water, J. Hazard. Mater. 136:251, 2006^b.
- LI, J.; HU, J.; SHENG, G.; ZHAO, G.; HUANG, Q. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. 349, 195:201, 2009.
- LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G. The handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, 1991.
- LI, Q.; YUE, Q. Y.; SUN, H.; SU, Y.; GAO, B. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. J. Environ. Manage. vol. 91, 1601:1611, 2010.
- LIU, B.; LU, J.; XIE, Y.; YANG, B.; WANG, X.; SUN, R. Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan. J. Colloid Interface Sci., vol. 418, 311:316, 2014.
- LIU, X.; HICHER, P.; MURESAN, B.; SAIYOURI, N.; HICHER, P. Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions. Appl. Clay Sci. vol. 119, 365:374, 2016.
- LUO, W.; OUYANG, J.; ANTWI, P.; WU, M.; HUANG, Z.; QIN, W. Microwave/ultrasound-assisted modification of montmorillonite by conventional and gemini alkyl quaternary ammonium salts for adsorption of chromate and phenol: Structure-function relationship. Sci. Total Environ. vol. 655, 1104:1112, 2019.

MACEWAN, D. M. C; RUIZ A A.; BROWN, G . Interstratified clay minerals, X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, 2nd ed. (Edited by G. Brown), ch. XI, 393-445, Mineralogical Soc., London, 1961.

MADEJOVA, J.; BUJDÁK, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochim. Acta, Part A*, vol. 54, 1397:1406, 1998.

MAISANABA, S.; ORTUÑO, N.; JORDÁ-BENEYTO, M.; AUCEJO, S.; JOS, A. Development, characterization and cytotoxicity of novel silane-modified clay minerals and nanocomposites intended for food packaging. *Appl. Clay Sci.* vol. 138, 40:47, 2017.

MA, J.; LEI, Y.; KHAN, M.A.; WANG, F.; CHU, Y.; LEI, W.; XIA, M.; ZHU, S. Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan reformed montmorillonite. *Int. J. Biol.* vol. 124, 557:567, 2019.

MALACHOVÁ, K.; PRAUS, P.; RYBKOVÁ, Z.; KOZÁK, O. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* vol. 53, 642:645, 2011.

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

MARCOS C.; RODRÍGUEZ I. Expansibility of vermiculites irradiated with microwaves, *Appl. Surf. Sci.* 51:33, 2011.

MELO JR, M.A; PIRES, C. T. G. V. M. T.; AIROLDI, C. The influence of the leaving iodine atom on phyllosilicate syntheses and useful application in toxic metal removal with favorable energetic effect. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*, vol. 4, 41028:41038, 2014.

MIHRANYAN, A.; FERRAZ, N.; STRØMME, M. Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics. *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, 875:910, 2012.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; SHARMA, M.; BASU, S. Impact of Ag nanoparticles on photomineralization of chlorobenzene by TiO₂/bentonite nanocomposite. *J. Env. Chem. Eng.* vol. 5, 644:651, 2017.

MONTAGNER, C.; BACCI, M.; BRACCI, S.; FREEMAN, F.; PICOLLO, M. Library of UV–Vis–NIR reflectance spectra of modern organic dyes from historic pattern-card coloured papers. *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 79, 1669:1680, 2011.

MONTEIRO, A.; JARRAIS, B.; ROCHA, I.M.; PEREIRA, C.; PEREIRA, M.F.R.; FREIRE, C. Efficient immobilization of montmorillonite onto cotton textiles through their functionalization with organosilanes. *Appl. Clay Sci.*, vol. 101, 304:314, 2014.

MOSSER-RUCK, R.; DEVINEAU, K.; CHARPENTIER, D.; CATHELINÉAU, M. Effects of ethylene glycol saturation protocols on xrd Patterns: a critical review and discussion. *Clays Clay Miner.* vol. 53, 631:638, 2005.

- MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S.S.; ONYANGO, M.S.; MOMBA, M.N.B. Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* vol. 262, 439:446, 2013.
- MOURA, K.F.; MAUL, J.; ALBUQUERQUE, A.R.; CASALI, G.P.; LONGO, E.; KEYSON, D.; SOUZA, A.G.; SAMBRANO, J.R.; SANTOS, I.M.G. TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. *J. Solid State Chem.* vol. 210, 171:177, 2014.
- MURRAY, H.H. Chapter 6 Bentonite Applications. *Dev. Clay Sci.* vol. 2, 111:130, 2006.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais, p. 256, 2014.
- NDLOVU, B.; FORBES, E.; FARROKHPAY, S.; BECKER, M.; BRADSHAW, D.; DEGLON, D. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group Minerals. *Miner. Eng.*, vol. 55, 190:200, 2014.
- NETO, E.T.; NETO, A.A.T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, *Quim. Nova*, vol. 32, 809:817, 2009.
- NGULUBE, T., GUMBO, J.R., MASINDI, V., MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. *J. Environ. Manag.* vol.191, 35:57, 2017.
- NONES, J.; RIELLA, H.G.; TRENTIN, A.G.; NONES, J. Effects of bentonite on different cell types: A brief review. *Appl. Clay Sci.* vol.105, 225:230, 2015.
- OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals advantages and applications. *J. Alloys Compd.*, vol. 494, 175:189, 2010.
- OKAIKUE, F.E.K.; KELCH, S.E. SHMIDT, M.P.; MARTINEZ, C.E.; YOUNGMAN, R.E.; ARISTILDE, L. Structures and mechanisms in clay nanopore trapping of structurally-different fluoroquinolone antimicrobials. *J. Colloid Interf. Sci.* vol. 513, 367:378, 2018.
- OLU-OWOLABI, B.I.; UNUABONAH, E.I. Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* vol. 184, 731:738, 2010.
- OWOLABI, B. I.; ALABIA, A. H.; UNUABONAH, E. I.; DIAGBOYAC, P. N.; BOHMD, L.; DURINGD, R. J. Calcined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metal ions. *J. Environ. Chem. Eng.* vol. 4, 1376:1382, 2016.

ÖZCAN, A.; ÖMEROĞLU, C.; ERDOĞAN, Y.; ÖZCAN, A.S. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. Hazard. Mater.* 140:173, 2007.

PAHALAGEDARA, M.N., SAMARAWEEERA, M., DHARMARATHNA, S., KUO, C.-H., PAHALAGEDARA, L.R., GASCÓN, J.A., SUIB, S.L. Removal of azo dyes: intercalation into sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. C.* vol. 118, 17801:17809, 2014.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* vol. 42, 8:24, 2008.

PARK, S.; KWAK, I.; WON, S.W.; YUN, Y. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for sorptive separation of Au(III) and Pd(II): Opening a way to design reduction-coupled selectivity-tunable sorbents for separation of precious metals. *J. Hazard. Mater.* vol. 248: 249, 211: 218, 2013.

PARK, S.; LEE, J.; JEON, E.; KANG, S.; ALAM, S.; TSANG, D.C.W.; ALESSI, D.S.; BAEK, K. Adsorption characteristics of cesium on the clay minerals: Structural change under wetting and drying condition. *Geoderma*, vol. 340, 49:54, 2019.

PARK, Y.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 360, 440:456, 2011.

PAROLO, M.E.; PETTINARI, G.R.; MUSSO, T.B.; SANCHEZ-IZQUIERDO, M.P.; FERNANDEZ, L.G. Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance. *Appl. Clay Sci.*, vol. 320, 356:363, 2014.

PASQUA, L.; PROCOPIO, A.; OLIVERIO, M.; PAONESSA, R.; PRETE, R.; NARDI, M.; CASULA, M.F.; TESTA, F.; NAGY, J.B. Hybrid MCM-41 grafted by a general microwave-assisted procedure: a characterization study. *J. Porous Mater.* vol. 20, 865:873, 2013.

PEREIRA, F.A.R. ; SOUSA, K.S.; CAVALCANTI, G.R.S.; FONSECA, M.G.; SOUZA, A. G.; ALVES, A.P.M. Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* vol. 61, 471:478, 2013.

PEREIRA, F.A.R.; SOUSA, K.S.; CAVALCANTI, G.R.S.; FRANÇA, D.B.; QUEIROGA, L.N.F.; SANTOS, I.M.G.; FONSECA, M.G.; JABER, M. Green biosorbent based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dyes removal. *J. Environ. Chem. Eng.* vol. 5, 3309:3318, 2017.

PETIT, S. E.; MADEJOV, J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Handbook of Clay Science*, 5, France, Elsevier, 2013.

PHUKAN, A.; BHATTACHARJEE, R.P.; DUTTA, D.K. Stabilization of SnO₂ nanoparticles into the nanopores of modified Montmorillonite and their antibacterial activity. *ADV POWDER TECHNOL.* vol. 28, 139:145, 2017.

PILLAI, S.K.; RAY, S.S.; SCRIBA, M.; BANDYOPADHYAY, J.; ROUX-VAN DER MERWE, M.P.; BADENHORST, J. Microwave assisted green synthesis and characterization of silver/montmorillonite heterostructures with improved antimicrobial properties. *Appl. Clay Sci.*, vol. 83:84, 315:321, 2013.

PINTO, M.L.; SAINI, V.K.; GUIL, J.M.; PIRES, J. Introduction of aluminum to porous clay heterostructures to modify the adsorption properties. *Appl. Clay Sci.* vol. 101, 497:502, 2014.

PISCITELLI, F.; POSOCCO, P.; TOTH, R.; FERMEGLIA, M.; PRICL, S.; MENSITIERI, G.; LAVORGNA, M. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. *J. Colloid Interface Sci.*, 108:15, 2010.

PLUEDDEMANN, E.P. *Silane Coupling Agents*, 2^a Ed., Plenum Press, NY, 1991.

PRATT, D. Y.; WILSON, L.D.; KOZINSKI, J.A. Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan Copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 395, 205:211, 2013.

QUEIROGA, L.N.F.; SOARES, P.K.; FONSECA, M.G.; OLIVEIRA, F.J.V.E. Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal. *Appl. Clay Sci.* vol. 126, 113:121, 2016.

QUEIROGA, L.N.F.; PEREIRA, M.B.B.; SILVA, L.S.; FILHO, E.C.S.F.; SANTOS, I.M.G.; FONSECA, M.G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. *Appl. Clay Sci.* vol.168, 478:487, 2019.

QUIN, Z.; YUAN, P.; YANG, S.; LIU, D.; HE, H.; ZHU, J. Silylation of Al³⁺-intercalated montmorillonite with trimethylchlorosilane and their adsorption for Orange II. *Appl. Clay Sci.*, vol. 99, 229:236, 2014.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.* vol. 27, 76:83, 2009.

RAO, K.J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P.A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chem. Mater.* vol. 11, 882:895, 1999.

RATHOD, J.; ARCHANA, G. Molecular fingerprinting of bacterial communities in enriched azo dye (Reactive Violet 5R) decolorising native acclimatised bacterial consortia. *Bioresource Technol.* vol. 142, 436:444, 2013.

RATKIEVICIUS, L.A.; FILHO, F.J.V.C.; NETO, E.L.B.; SANTANNA, V.C. Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid. *Appl. Clay Sci.* vol. 135, 307:312, 2017.

- RIAZ, U.; ASHRAF, S.M. Effect of solid state intercalation conditions in controlling the self-assembled nanostructured polycarbazole–montmorillonite nanocomposites synthesized by mechano-chemical and microwave-assisted techniques. *Appl. Clay Sci.* vol. 52, 179:183, 2011.
- RICHARDSON, J.; DRAKE, A.; LAZO-MILLER, C.; HAND, J.; MORGAN, T.; LAGADIC, I. Lead detection in environmental water sample using an organoclay film-based attenuated total reflectance sensor. *Sensor Actuator B*, vol. 158, 271:277, 2011.
- ROMANZINI, D.; PIROLI, V.; FRACHE, A.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* vol.114, 550:557, 2015.
- ROMERO, P.G.; SANCHEZ C. *Functional Hybrid Materials*. Wiley- VHC, Weinheim, 15:49, 2004.
- ROY, A.; BUTOLA, B. S.; JOSHI, M. Synthesis, characterization and antibacterial properties of novel nano-silver loaded acid activated montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, vol. 146, 278:285, 2017.
- ROY, A.; JOSHI, M.; BUTOLA, B.S.; MALHOTRA, S. Antimicrobial and toxicological behavior of montmorillonite immobilized metal nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C*. vol. 93, 704:715, 2018.
- ROY, A.; JOSHI, M.; BUTOLA, B.S. Antimicrobial performance of polyethylene nanocomposite monofilaments reinforced with metal nanoparticles decorated montmorillonite. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, vol.178, 87:93, 2019.
- RUCK, R.M.; DEVINEAU, K.; CHARPENTIER, D.; CATHELINÉAU, M. Effects of ethylene glycol saturation protocols on XRD patterns: a critical review and discussion. *Clays Clay Miner.* vol. 53, 631:638, 2005.
- RUDRAKE, A.; KARAN, K.; HORTON, J.H. A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 332, 22:31, 2009.
- RUIZ-HITZKY, E.; FERNANDES, F.M Progress in bionanocomposites: from green plastics to biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* vol. 38, 1391, 2013.
- SANCHEZ, L.M.; OLLIER, R.P.; GONZALEZ, J.S.; ALVAREZ, V.A. Chapter 51 - Nanocomposite materials for dyes removal. *Handbook of nanomaterials for industrial applications*, 922:951, 2018.
- SÁNCHEZ-OCHOA, F.; COCOLETZI, G.H.; CANTO, G. Trapping and diffusion of organic dyes inside of palygorskite clay: The ancient Maya Blue pigment. *Microporous Mesoporous Mater.* vol. 249, 111:117, 2017.

SANSEVERINO, A.M. Microondas em síntese orgânica. *Quim. Nova*, vol. 25, 660:667, 2002.

SANTOS, M.F.; OLIVEIRA, C.M.; TACHINSKI, C.T.; FERNANDES, M.P.; PICH, C.T.; ANGIOLLETO, E.; RIELLA, H.G.; FIORI, M.A.; Bactericidal properties of bentonite treated with Ag⁺ and acid. *Int. J. Miner. Process.* vol. 100, 51:53, 2011.

SANTOS, S.S.G.; SILVA, H.R.M., SOUZA, A.G.; ALVES, A.P.M.; FILHO, E.C. S.; FONSECA, M.G. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid, *Appl. Clay Sci.* vol. 104, 286:294, 2015.

SANTOS, S.S.G.; PEREIRA, M.B.B.; ALMEIDA, R.K.S; SOUZA, A.G.; FONSECA, M.G.; JABER, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior *J. Hazard. Mater.* vol. 306, 406:418, 2016.

SELIM, K.A.; YOUSSEF, M.A.; ABD EL-RAHIEM, F.H.; HASSAN, M.S. Dye removal using some surface modified silicate minerals. *Int. J. Min. Sci. Tech.* vol. 104, 286:294, 2015.

SEMENKOVA, A.S. EVSIUNINA, M.V.; VERMA, P.K.; MOHAPATRA, P.K.; PETROV, V.G.; SEREGINA, I.F.; BOLSHOV, M.A.; KRUPSKAYA, V.V.; ROMANCHUK, A.Y.; KALMYKOV, S.N. Cs⁺ sorption onto Kutch clays: Influence of competing ions. *Appl. Clay Sci.* vol. 166, 88:93, 2018.

SEPEHRI, S.; RAFIZADEH, M.; HEMMATI, M.; BOUHENDI, H. Study of the modification of montmorillonite with monofunctional and trifunctional vinyl chlorosilane. *Appl. Clay Sci.* vol. 97, 235:240, 2014.

SHAMSUDDIN, R.M.; VERBEEK, C.J.R.; LAY, M.C. Producing protein intercalated bentonite-Equilibrium, kinetics and physical properties of gelatina-bentonite system. *Appl. Clay Sci.* vol.87, 52:60, 2014.

SHANMUGHARAJ, A.M.; RHEE, K.Y.; RYU, S.H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *J. Colloid Interf. Sci.* vol. 298, 854:859, 2006.

SHEN, W.; HE, H.P.; ZHU, J.X.; YUAN, P.; FROST, R.L. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems, *J. Colloid Interface Sci.* vol. 313, 268:273, 2007.

SHEN, W.; HE, H.P.; ZHU, J.X.; YUAN, P.; MA, Y.H.; LIANG, X.L. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid activated montmorillonite. *Chin. Sci. Bull.* vol. 54, 265:271, 2009.

SHIRINI, F.; MAMAGHANI, M.; ATGHIA, S.V.; Sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous Na⁺-montmorillonite (SANM): A novel, efficient and recyclable catalyst for

the chemoselective N-Boc protection of amines in solventless media. *Catal. Commun.* vol. 12, 1088, 2011.

SILVA, A.A; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* vol. 54, 151:158, 2011.

SILVA, M.F.; OLIVEIRA, M.M.; AVELINO, M.C.; FONSECA, M.G.; ALMEIDA, R.K.S.; FILHO, E.C.S. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. *J. Chem. Eng.* vol. 203, 259:268, 2012.

SILVA, M.M.F.; GOMES, S.S.; FONSECA, M.G.; SOUSA, K.S.S.; ESPINOLA, J.G.P.; FILHO, E.C.S. Synthesis and characterization of a silylated Brazilian clay mineral surface. *Chem. Papers*, vol. 68, 950:958, 2014.

SINGH, V.; SHARMA, A.K.; SANGHI, R. Poly (acrylamide) functionalized chitosan: An efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* vol. 166, 327:335, 2009^a.

SINGH, V.; SHARMA; Tripathi, D.N.; Sanghi, R. Poly (methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes. *J. Hazard. Mater.* vol. 161, 955:966, 2009^b.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S.N. Microwave assisted in situ ring-opening polymerization of polylactide/clay nanocomposites: Effect of clay loading. *Appl. Clay Sci.* vol. 95, 67:73, 2014.

SOLIEMANZADEH, A.; FEKRI, M. The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr (VI): Effect of relative parameters and soil experiments. *Microporous Mesoporous Mater.* vol. 239, 60:69, 2017.

STAWINSKI, W.; FREITAS, O.; CHMIELARZ L.; WEGRZYN A.; KOMEDERA K.; BŁACHOWSKI A.; FIGUEIREDO S. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs. *Chemosphere*, vol. 153, 115:129, 2016.

STUCKI, J.W. Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals. Chapter 11, *Handbook of Clay Science*, 2nd edition. *Developments in Clay Science*, 5A, Elsevier, 559:609, 2013.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces. *Mater. Chem. Phys.* vol. 136, 292:295, 2012.

SU, L.; TAO Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 391, 16:20, 2013.

- SUN, S.; QU, X.; WANG, G.; ZHENG, S.; FROST, R. Removal characteristics of ammonium nitrogen from wastewater by modified Ca-bentonites. *Appl. Clay Sci.* vol. 107, 46:51, 2015.
- SUN, X.-F.; HAO, Y.; CAO, Y.; ZENG, Q. Super adsorbent hydrogel based on lignin and montmorillonite for Cu(II) ions removal from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* vol. 127, 511:519, 2019.
- SUN, Z.; PARK, Y.; ZHENG, S.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. XRD, TEM, and thermal analysis of Arizona Ca-montmorillonites modified with didodecyldimethylammonium bromide. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 408, 75:81, 2013.
- SUTEU, D., ZAHARIA, C., MURESAN, A., MURESAN, R., POPESCU, A. Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment. *Environ. Eng. Manag. J.* vol. 8, 1097:1102. 2009.
- SVENSSON, P.D., HANSEN, S. Intercalation of smectite with liquid ethylene glycol — Resolved in time and space by synchrotron X-ray diffraction. *Appl. Clay Sci.* vol. 48, 358:367, 2010.
- SZCZERBA, M.; KŁAPYTA, Z.; KALINICHEV, A. Ethylene glycol intercalation in smectites. Molecular dynamics simulation studies. *Appl. Clay Sci.* vol. 91, 87:97, 2014.
- TAMAYO, L.; AZÓCAR, M.; KOGAN, M.; RIVEROS, A.; PÁEZ, M. Copper-polymer nanocomposites: an excellent and cost-effective biocida for use antibacterial surface. *Mater. Sci. e Eng. C.* vol. 69, 1391:1409, 2016.
- TANGARAJ, V.; JANOT, J.; JABER, M.; BECHELANY, M.; BALME, S. Adsorption and phytophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. *Chemosphere*, vol. 184, 1355:1361, 2017.
- TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir Isotherms. *Acta Physiochim.* vol. 12, p. 6, 1940.
- THEND. B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. Elsevier, 3:26, New Zealand, vol 4, 2012.
- THIESEN, P.H; BENEKE, K.; LAGALY, G. Silylation of a crystalline silicic acid: an MAS NMR and porosity study. *J. Mater. Chem.* vol.12, 3010:3015, 2002.
- THOMPSON, J.G. ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals. *Clay Miner.*, vol. 19, 229:236, 1984.
- TIRELI, A.A.; MARCOS, F.C.F.; OLIVEIRA, L.F.; GUIMARÃES, I.R.; GUERREIRO, M.C.; SILVA, J.P. Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron. *Appl. Clay Sci.* vol. 97:98, 1:7, 2014.

TOKARSKY, J.; CAPKOVA, P.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; KUKUTSCHOVA, J. Adhesion of silver nanoparticles on the montmorillonite surface. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, 634:637, 2010.

TOHDEE, K, KAEWSICHAN, L.; ASADULLAJ. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *J. Environ. Chem. Eng.* vol. 6, 2821:2828, 2018.

TRIGUEIRO, P.; PEREIRA, F.A.R.;GUILLERMIN, D.; RIGAUD, B.; BALME, S.; JANOT, J.; SANTOS, I.M.G;FONSECA, M.G.;WALTER, P.; JABER, M. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? *Dyes and Pigments*, vol. 159, 384:394, 2018.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C.D.; JASRA, R.V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part A*, vol. 64, 273:278, 2006.

UMMARTYOTIN, S.; BUNNAK, N.; MANUSPIYA, H. A comprehensive review on modified clay based composite for energy based materials. *Renew. Sust. Energ. Rev.* vol. 61, 466:472, 2016.

VHAHANGWELEB, M.; MUGERAA, G. W. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions. *J. Environ. Chem. Eng.* vol. 3, 2416:2425, 2015.

VICENTE, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.E. Microwave-assisted synthesis of saponite, *Appl. Surf. Sci.* 48:26, 2010.

VIEIRA, A.P., SANTANA, S.A.A., BEZERRA, C.W.B., SILVA, H.A.S., CHAVES, J.A.P., MELO, J.C.P., FILHO, E.C.S., AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *J. Hazard. Mater.* vol. 166, 1272:1278, 2009.

WANG, L.; CHEN, Z.; WANG, X.; YAN, S.; WANG, J., FAN, Y. Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study, *Appl. Clay Sci.* vol. 51, 151:157, 2011.

WANG, Y-J.; JIA, D.; SUN, R.J.; ZHU, H.W.; ZHOU, D.M. Adsorption and Cosorption of Tetracycline and Copper (II) on Montmorillonite as Affected by Solution pH. *Environ. Sci. Technol.* vol. 42, 3254:3259, 2008.

WEBSTER, A.; HALLING, M.D.; D.M. GRAN. Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative. *Carbohydr. Res.* vol. 342, 1189:1201, 2007.

WEI, S.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; MA.; Y.; LIANG.; X.L. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. *Chin. Sci. Bull.*, vol. 54, 265:271, 2008.

WU, J.; LI, B.; LIAO, J.; FENG, Y.; ZHANG, D.; ZHAO, J.; WEN, W.; YANG, Y.; LIU, N. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *J. Environ. Radioact.* vol. 100, 914:920, 2009.

WU, P.; WU, W.; LI, S.; XING, N.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; YANG, C.; DANG, Z. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe montmorillonite. *Hazard. Mater.* vol. 169, 824:830, 2009.

WU, P., ZHANG, Q.; DAI, Y.; ZHU, N.; DANG, Z.; LI, P.; WU, J.; WANG, X. Adsorption of Cu(II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma*, vol. 164, 215:219, 2011^a.

WU, T.; XIE, A.; TAN, S.; CAI, X. Antimicrobial effects of quaternary phosphonium salt intercalated clay minerals on Escherichia coli and Staphylococci aureus. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol.86, 232:236, 2011^b.

XIA, M.; JIANG, Y.; ZHAO, L.; LI, F.; XUE, B.; SUN, M.; LIU, D.; ZHANG, X. Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite. *Colloids Surf. A*, vol. 356, 1:9, 2010.

YANG, S., REN, X., ZHAO, G., SHI, W., Montavon, G., Grambow, B., Wang, X. Competitive sorption and selective sequence of Cu(II) and Ni(II) on montmorillonite: Batch, modeling, EPR and XAFS studies. *Geochem. Cosmochim. Acta.* vol. 166, 129:145, 2015.

YAPAR, S. Physicochemical study of microwave-synthesized organoclays *Colloids Surf. A*, vol. 345, 75:81, 2009.

YAYAEI, B.; AZIZIAN, S.; MOHAMMADZADEH, A.; PAJOHI-ALAMOTI, M. Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste. *Chem. Eng. J.* vol. 247, 16:24, 2014.

YOSHIKAWA, N.; MIKOSHIBA, S.; SUMI, T.; TANIGUCHI, S. Model experimental study on Cs removal from clay minerals by ion exchange under microwave irradiation. *Chem. Eng. Processing: Process Intensification.* vol. 115, 56:62, 2017.

YOSHIKAWA, M.; XU, W.; ANGELL, C.A. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 125, 15411:15419, 2003.

ZAKI, M.I., HUSSEIN, G.A.M., MANSOUR, S.A.A., ISMAIL, H.M., MEKHEMER, G.A.H. Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies. *Colloid Surf. A.*, vol. 127, 47:56, 1997.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D.; BILBA, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R. & POPESCU, A. Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. *Industria Textila*, vol. 60, 254:263, 2009.

ZAHARIA, C., SUTEU, D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. In: Puzyn, Tomasz (Ed.), Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update. vol. 55. InTech, Shanghai, pp. 3:87, 2012.

ZEMANOVÁ, M.; LINK, G.; TAKAYAMA, S.; NÜESCH, R.; JANEK, M. Modification of layer charge in smectites by microwaves. *Appl. Clay Sci.* vol. 32, 271:282, 2006.

ZHANG, D.; ZHOU, C.; LIN, C.; TONG, D.; YU, W. Synthesis of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* vol. 50, 1:11, 2010.

ZHOU, Y.-T. NIE, H.-L. BRANFORD-WHITE, C. HE, Z.-Y. ZHU, L.-M. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid *J. Colloid Interface Sci.* vol. 330, 29:37, 2009.

ZHUANG, G.; ZHANG, H.; WU, H.; ZHANG, Z.; LIAO, L. Influence of the surfactants' nature on the structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* 135, 244:252, 2017.

ZHU, Y.; CHEN, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chemical Reviews*, State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, China, 2014.