



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



DEOCLECIO FERREIRA DE BRITO

TESE DE DOUTORADO

**BENTONITAS MODIFICADAS COM ORGANOCÁTIONS, METAIS DE
TRANSIÇÃO E SILANO APLICADAS COMO ADSORVENTES PARA
CORANTES ANIÔNICOS E COMO MATERIAIS HIDROFÓBICOS.**

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2019

DEOCLECIO FERREIRA DE BRITO

TESE DE DOUTORADO

**BENTONITAS MODIFICADAS COM ORGANOCÁTIONS, METAIS DE
TRANSIÇÃO E SILANO APLICADAS COMO ADSORVENTES PARA
CORANTES ANIÔNICOS E COMO MATERIAIS HIDROFÓBICOS.**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientadora: Dr^a. Josy Antevelli Osajima Furtini

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

B862b Brito, Deoclécio Ferreira de.

Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos / Deoclécio Ferreira de Brito. - João Pessoa, 2019.
222 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Coorientação: Josy Antevéli Osajima Furtini.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Bentonitas. 2. Híbridos. 3. Surfactantes. 4. Metais de transição. 5. Silanização. 6. Adsorção. 7. Materiais hidrofóbicos. I. Fonseca, Maria Gardênnia da. II. Furtini, Josy Antevéli Osajima. III. Título.

UFPB/BC

Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos.

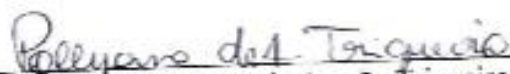
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Deoclécio Ferreira de Brito e aprovada pela banca examinadora em 25 de fevereiro de 2019.



Prof^ª Dr^ª Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof^ª Dr^ª Fabiola Dias da Silva Curbelo
Examinadora



Dr^ª Pollyana de Aragão Trigueiro
Examinadora



Prof^ª Dr^ª Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora



Prof^ª Dr^ª Karen Cacilda Weber
Examinadora

*Dedico este trabalho às mulheres da minha vida,
Maria Odalva de Brito Ferreira (minha mãe) e
Eleusina Ferreira de Brito (minha avó e mãe),
fontes das quais jorram o amor, a força e a
inspiração que dão direção à minha vida.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, presença grandiosa e forte que conduz todos os momentos da minha vida;
- ✓ A minha família, em especial a minha mãe Odalva, meu irmão Thiago Raul e minha avó Eleusina, que sempre caminham comigo. O simples fato de saber que vocês existem já me fortalece e reanima nos momentos difíceis;
- ✓ A minha orientadora, a quem tenho imensa admiração, professora Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca pela competente orientação e troca de conhecimentos. Sou extremamente grato pela generosidade de me receber no seu grupo de pesquisa e me propiciar um imenso crescimento no campo do conhecimento químico e científico;
- ✓ A minha co-orientadora, professora Dr^a. Josy Osajima, que me recebeu com tanta atenção e carinho em seu laboratório na UFPI e sempre demonstrou disponibilidade para ajudar;
- ✓ Aos órgãos de fomento Capes e CNPq pelo incentivo financeiro;
- ✓ Ao Programa Capes/Cofecub através do Edital nº 19/2014, no qual foi aprovado o projeto 835/15 possibilitando a interação e o apoio da Université de Sorbonne para realização de algumas caracterizações dos materiais sintetizados;
- ✓ As professoras Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos e Karem Cacilda Weber pelas valiosas contribuições dadas durante o exame de qualificação deste trabalho;
- ✓ A Universidade Estadual da Paraíba e aos que fazem parte do Departamento de química, pela liberação das minhas atividades me possibilitando desenvolver este trabalho. Agradeço especialmente à amiga professora Vandecí Dias;
- ✓ Aos amigos e irmãos de toda vida, Jeanne Cristina, Johnmerys costa, Halmério Araújo, Giliarde Lima, Nicácio Almeida e Gileno Freire, por sempre estarem presentes nessa caminhada e dispostos a segurar na minha mão durante os vários momentos difíceis;
- ✓ Aos amigos e irmãos de orientação, Adriana, Alice, Cleibson, Denise, Francisco, Gilmário, Graycy, Leandro, Líbia, Luís Humberto, Mariana,

Nadja, Rafael, Saloana e Wanderson, por toda a ajuda, companheirismos, compartilhamento de conhecimento e momentos alegres;

- ✓ Aos amigos Gilmário, Adervando (Kiko) e Rayssa que ultrapassaram a barreira científica e se tornaram companheiros e confidentes da vida. Foram muitos momentos difíceis nos quais nos abraçamos e nos demos forças, porém os momentos felizes e de muitos risos superaram qualquer atribulação nessa caminhada;
- ✓ As amigas, Débora, Adriana, Nayara, Marcela e Vanessa (LACOM), que chegaram mais recentemente na minha vida, mas já ocupam um espaço especial;
- ✓ Aos amigos do LACOM, Laís, Luzia, Juliana, Suelen, Arnayra, Jaqueline, Ana Rita, Alex, Thiago e André por todo o companheirismo. Agradeço especialmente a Laís pelas várias análises de DRX realizadas e por toda paciência e disposição para ajudar e a Ana Rita e Alex pelas análises de FTIR;
- ✓ A todos os professores do LACOM, especialmente à professora Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos, professor Dr. Ary da Silva Maia e a professora Dr^a. Ana Paula de Melo Alves Guedes, pela disponibilidade e ajuda nas horas de dúvidas;
- ✓ As professoras Dr^a. Fabiola Dias da Silva Curbelo e Dr^a. Pollyana de Aragão Trigueiro por aceitarem participar da banda de defesa final desse trabalho;
- ✓ Ao professor Dr. Edson Cavalcante e a professora Dr^a. Josy Osajima da UFPI pela realização das análises de MEV e TG;
- ✓ A professora Dr^a Maguy Jaber da Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, pela realização das análises de MET;
- ✓ Aos funcionários do PPGQ/UFPB e amigos, Marcos Pequeno, Fernando e Josilda pela dedicação;
- ✓ Enfim, agradeço a todos que contribuíram direto ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Híbridos baseados em bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano foram sintetizados por diferentes rotas de síntese e caracterizados por DRX, análise termogravimétrica (TG), FTIR, FRX, MET, MEV, análise elementar de CHN, análise do potencial zeta e UV-Vis do estado sólido, evidenciando a efetiva formação dos sólidos desejados. Foram sintetizadas organobentonitas através de síntese por aquecimento em micro-ondas utilizando-se três diferentes surfactantes (tetra, hexa e octadexiltrimetilamônio) com diferentes tamanhos de cadeia carbônica e as modificações ocorridas na estrutura da bentonita foram estudadas e os sólidos obtidos foram aplicados e avaliados na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN e na adsorção de uma mistura contendo três diferentes tipos de corantes aniônicos e sais inorgânicos, apresentando em ambos os casos resultados satisfatórios, chegando a aproximadamente 100% de remoção do corante. Foram sintetizadas também bentonitas modificadas com metais da primeira série de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) através do processo de troca iônica por rota convencional, estudando-se as mudanças ocorridas na estrutura da bentonita após a incorporação dos mesmos e posteriormente os sólidos foram aplicados na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN, em que os sólidos contendo íons de ferro apresentaram melhores resultados de adsorção. Foram avaliados fatores que podem influenciar significativamente na capacidade de adsorção, como por exemplo, valor de pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial da solução do corante. Por fim, bentonitas foram silanizadas com 3-cloropropiltrimetóxisilano e submetidas a reações subsequentes com 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol com o objetivo de se obter materiais hidrofóbicos. O caráter hidrofóbico dos híbridos foi confirmado pelo teste de molhabilidade através do cálculo do ângulo de contato. Todos os resultados foram promissores, sugerindo potencial científico e tecnológico para os sólidos aqui apresentados.

Palavras-chave: Bentonitas, híbridos, surfactantes, metais de transição, silanização, adsorção, materiais hidrofóbicos.

ABSTRACT

Hybrids based on bentonite modified with organic cations, transition metals and silane were synthesized by different routes of synthesis and characterized by XRD, thermogravimetric analysis (TG), FTIR, XRF, TEM, SEM, elemental analysis CHN, analysis of the zeta charge potential and UV-Vis the solid state, evidencing the effective formation of the desired solids. Organobentonites were synthesized by microwave heating using three different surfactants (tetra, hexa and octadecyltrimethylammonium) with different carbon chain sizes and the modifications occurred in the bentonite structure were studied and the solids obtained were applied and evaluated in the adsorption of remazol blue RN anionic dye and the adsorption of a mixture containing three different types of anionic dyes and inorganic salts, both having satisfactory results, reaching approximately 100% of dye removal. Modified bentonites were also synthesized with the first series of transition metals (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) by the ion exchange process using conventional route, studying the changes occurred in the bentonite structure after incorporation and the solids were subsequently applied in the adsorption of the remazol blue RN anionic dye, for the iron-containing solids presented better adsorption results. Some factors were evaluated that may significantly influence the adsorption capacity, such as pH, adsorbent dosage, contact time and initial concentration of the dye solution. Finally, bentonites were silanized with 3-chloropropyltrimethoxysilane and submitted to subsequent reactions with 2-aminothiazole and 2-thiazoline-2-thiol in order to obtain hydrophobic materials. The hydrophobic character of the hybrids obtained by the subsequent reactions was confirmed by the wettability test by calculating the contact angle. All the results were promising, suggesting scientific and technological potential for the solids presented here.

keywords: Bentonites, hybrids, surfactants, transition metals, silanization, adsorption, hydrophobic materials.

PREFÁCIO

Devido aos diferentes tipos de sólidos sintetizados neste trabalho e suas aplicações e visando a melhor organização de ideias e discussão dos resultados, o presente trabalho foi organizado em capítulos, em que cada um deles foi escrito no formato de artigo.

O primeiro capítulo apresenta uma introdução geral sobre a problemática a ser discutida neste trabalho, os objetivos gerais e uma breve revisão da literatura, a qual disserta sobre temas pertinentes ao desenvolvimento da tese.

O segundo capítulo apresenta o estudo da síntese e caracterização de organobentonitas baseadas em três diferentes tipos de surfactantes, sintetizadas por aquecimento em micro-ondas e a aplicação das mesmas na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN e de um efluente sintético composto pela mistura de três corantes aniônicos (azul de remazol RN, amarelo de remazol RG e vermelho de remazol RB) na presença de diferentes sais inorgânicos. Os resultados deste capítulo compõem o artigo: *“Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes”* publicado no *Journal of Environmental Chemical Engineering*, conforme Anexo I.

O terceiro capítulo apresenta o estudo da síntese e caracterização de bentonitas modificadas com metais de transição pelo método de troca iônica, as discussões sobre as modificações ocorridas na estrutura da bentonita e a aplicação dos sólidos obtidos na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN.

O quarto capítulo é dedicado ao estudo da silanização da bentonita com o silano 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação em micro-ondas e por reação convencional e posteriormente a realização de reações subsequentes com as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol obtendo sólidos não reportados na literatura, tendo como objetivo a obtenção de materiais hidrofóbicos.

O quinto Capítulo traz as considerações finais e as perspectivas futuras deste trabalho de tese.

O sexto e último capítulo apresenta as referências bibliográficas que deram embasamento a este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	21
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	23
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO DA LITERATURA	26
1.1 INTRODUÇÃO	27
1.2 OBJETIVO GERAL DA TESE	30
1.3 REVISÃO DA LITERATURA	30
1.3.1 Bentonitas	30
1.3.1.1 Montmorillonita	32
1.3.1.2 Modificação química em bentonitas	34
1.3.1.2.1 Intercalação por troca iônica	35
1.3.1.2.2 Silanização de Bentonitas	41
1.3.1.3 Bentonitas aplicadas em processos de adsorção	44
1.3.1.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção	49
CAPÍTULO 2: ORGANO Bentonitas OBTIDAS POR REAÇÕES EM MICROONDAS E APLICADAS NA ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS	51
2.1 INTRODUÇÃO	53
2.2 OBJETIVOS	55
2.2.1 Objetivo geral	55
2.2.2 Objetivos específicos	55
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS	56
2.3.1 Materiais	56
2.3.2 Preparação dos adsorventes	57
2.3.3 Caracterização	58
2.3.4 Testes de Adsorção	59
2.3.4.1 Isotermas de pH, dosagem de adsorvente, tempo e concentração inicial do corante.	60
2.3.4.2 Modelos cinéticos e de equilíbrio	62
2.3.4.3 Testes de estabilidade	63
2.3.5 Efluente Sintético	63
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66

2.4.1 Análises de DRX.....	66
2.4.2 Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.	69
2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a bentonita bruta e para as organobentonitas.....	70
2.4.4 Análise Termogravimétrica (TG)	74
2.4.5 Ponto de carga zero	78
2.4.6 Microscopias	80
2.4.7 Conformação dos surfactantes nos híbridos	82
2.4.8 Ensaios de Adsorção.....	84
2.4.8.1 Efeito do pH.....	84
2.4.8.2 Efeito da dosagem de adsorvente.....	86
2.4.8.3 Efeito do tempo e cinética de adsorção	88
2.4.8.4 Efeito da concentração inicial do corante	93
2.4.8.5 Mecanismo de Interação	96
2.4.8.6 Testes de dessorção	100
2.4.9 Ensaios de adsorção do efluente sintético.....	101
2.5 CONCLUSÕES.....	106
CAPÍTULO 3: BENTONITAS MODIFICADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E APLICADAS NA ADSORÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO.....	108
3.1 INTRODUÇÃO	110
3.2 OBJETIVOS.....	112
3.2.1 Objetivo geral	112
3.2.2 Objetivos específicos	112
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	113
3.3.1 Materiais.....	113
3.3.2 Pré-tratamento da bentonita.....	113
3.3.3 Preparação de bentonitas trocadas com íons de metais de transição	114
3.3.4 Caracterização.....	115
3.3.5 Testes de adsorção	116
3.3.5.1 Modelos cinéticos e de equilíbrio	117
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	118
3.4.1 Fluorescência de raios-X.....	118

4.4.2 Difração de raios x	121
3.4.3 Mecanismos de incorporação dos metais de transição na estrutura da montmorillonita	124
3.4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).	125
3.4.5 Análise termogravimétrica (TG)	127
3.4.6 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis no estado sólido.	129
3.4.7 Ponto de carga zero	134
3.4.8 Ensaio de Adsorção	135
3.4.8.1 Efeito do pH.....	135
3.4.8.2 Efeito da dosagem de adsorvente.....	138
3.4.8.3 Efeito do tempo e cinética de adsorção	139
3.4.8.4 Efeito da concentração inicial do corante e equilíbrio de adsorção.....	143
3.4.9 Mecanismo de interação híbrido/corante.....	146
3.5 CONCLUSÕES.....	148
CAPÍTULO 4: BENTONITAS SILANIZADAS E ENRIQUECIDAS COM NITROGÊNIO E ENXOFRE PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS HIDROFÓBICOS	149
4.1 INTRODUÇÃO	151
4.2 OBJETIVOS.....	153
4.2.1 Objetivo geral	153
4.2.2 Objetivos específicos	154
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS	154
4.3.1 Materiais.....	154
4.3.2 Reação com o agente sililante	155
4.3.3 Reações subsequentes com 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol.	157
4.3.3 Caracterização.....	158
4.3.4 Hidrofobicidade	158
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	158
4.4.1 Reações de silanização	158
4.4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).	159

4.4.1.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os híbridos silanizados.	161
4.4.1.3	Análise Termogravimétrica (TG)	162
4.4.1.4	Análises de DRX	164
4.4.2	Reações subsequentes à silanização	165
4.4.2.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	166
4.4.2.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os híbridos silanizados e posteriores reações subsequentes.	168
4.4.2.3	Análise Termogravimétrica (TG)	169
4.4.2.4	Análise de DRX	170
4.4.2.5	Hidrofobicidade	171
4.5	Conclusões.....	173
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	175
5.1	Conclusões finais	176
5.2	Perspectivas futuras	177
6	REFERÊNCIAS.....	178
	ANEXO I.....	222

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estrutura da montmorillonita.	33
Figura 1.2 Estrutura de um surfactante convencional catiônico	39
Figura 1.3 Diferentes conformações do surfactante na região interlamelar	40
Figura 1.4 Esquema do ancoramento do silano na superfície da bentonita.	42
Figura 2.1 Estrutura dos surfactantes brometo de tetradeciltrimetilamônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio e brometo octadeciltrimetilamônio.	57
Figura 2.2 Esquema experimental para a síntese e obtenção das organobentonitas baseadas em bentonitas modificadas com surfactantes.	58
Figura 2.3 Espectro de Absorção molecular do azul de remazol (RN).	60
Figura 2.4 Esquema experimental dos ensaios de adsorção.	61
Figura 2.5 Estrutura dos corantes aniônicos azul de remazol RN, vermelho de remazol RB e amarelo de remazol GR.	64
Figura 2.6 Espectro de Absorção molecular do efluente sintético.	65
Figura 2.7 Padrões de DRX para (a) bentonita bruta e organobentonitas, (b) Bent-C14-100%, (c) Bent-C16-100%, (d) Bent-C18-100%, (e) Bent-C14-200%, (f) Bent-C16-200% e (g) Bent-C18-200%.	67
Figura 2.8 Espectros de FTIR para (a) bentonita bruta e organobentonitas obtidas com (i) 100% e (ii) 200% da CTC usando os surfactantes (b) C14, (c) C16 e (d) C18.	71
Figura 2.9 Curvas termogravimétricas - TG (i) e suas derivadas – DTG (ii) para (a) Bent e as organobentonitas (b) Bent-C14-100%, (c) Bent-C16-100%, (d) Bent-C18-100%, (e) Bent-C14-200%, (f) Bent-C16-200%, (g) Bent-C18-200%.	75
Figura 2.10 Potencial zeta (ζ) medido para as organobentonitas (a) Bent-C14-100%, (b) Bent-C16-100%, (c) Bent-C18-100%, (d) Bent-C14-200%, (e) Bent-C16-200% e (f) Bent-C18-200%.	79
Figura 2.11 Microscopias (i) MEV e (ii) MET para (a) bentonita bruta e para os híbridos (b) Bent-C14-100%, (c), Bent-C16-100%, (d) Bent-C18-100%, (e) Bent-C14-200%, (f) Bent-C16-200% e (g) Bent-C18-200%.	80

Figura 2.12 Ilustração esquemática da conformação dos surfactantes na região interlamelar da bentonita. 83

Figura 2.13 Isotermas de pH para a capacidade de adsorção do corante aniônico azul de remazol RN para (a) bentonita pura e para organobentonitas modificadas com (i) 100% da CTC e (ii) 200% da CTC com os surfactantes (b) C14, (c) C16 e (d) C18. Condições: temperatura ambiente, 50 mg do adsorvente e solução de corante com concentração de 500 mg/L sob agitação constante a 200 rpm por 24 horas..... 84

Figura 2.14 Isotermas de massa para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN para os bentonitas modificadas com surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18 com 100% da CTC, (i) adsorção e (ii) porcentagem de remoção (ii) e 200% da CTC, (iii) adsorção e (iv) porcentagem de remoção (iv). Condições: temperatura ambiente, concentração do corante 500 mg/L e no valor de pH de adsorção máxima anteriormente verificado para cada híbrido. 87

Figura 2.15 Imagens da solução do corante após a adsorção com cada dosagem da organobentonita Bent-C14-200%. 88

Figura 2.16 Isotermas de tempo para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN para as bentonitas modificadas com (i) 100% da CTC e (ii) 200% da CTC utilizando os surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18. Condições: temperatura ambiente, concentração do corante 500 mg/L, pH e dosagem de adsorvente pré-estabelecidas anteriormente para cada híbrido.. 89

Figura 2.17 Imagens da solução padrão do corante azul de remazol RN e das soluções remanescentes após o efeito do tempo de contato com cada híbrido em 60 minutos..... 90

Figura 2.18 Ajuste linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem para as organobentonitas com (i) 100% e (ii) 200% da CTC; pseudo-segunda ordem para os híbridos com (iii) 100% e (iv) 200% da CTC; modelo de Elovich para os híbridos com (v) 100% e (vi) 200% da CTC utilizando os surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18..... 91

Figura 2.19 Efeito da concentração inicial sobre a capacidade de adsorção de azul de remazol RN para os sólidos de bentonitas modificadas com surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18 com (i) 100% da CTC e (ii) 200% da CTC..... 93

Figura 2.20 Ajuste dos dados de equilíbrio para os modelos de Langmuir para as organobentonitas com (i) 100% e (ii) 200% da CTC; Freundlich para as organobentonitas com (iii) 100% e (iv) 200% da CTC; Temkin para as organobentonitas com (v) 100% e (vi) 200% da CTC utilizando as organobentonitas com os surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18. 94

Figura 2 . 21 Interação entre os híbridos e o corante aniônico azul de remazol RN.	98
Figura 2.22 (i) Padrões de DRX e (ii) UV-vis do estado sólido e (iii) espectro de infravermelho para (a) Bent, (b) corante azul de remazol RN e (c) Bent-C14-200 após a adsorção do corante.	98
Figura 2.23 Espectros da (a) solução padrão do efluente sintético e após a adsorção do efluente por 3 horas na (b) bentonita bruta e nas organobentonitas sintetizadas com os surfactantes (c) C14, (d) C16 e (e) C18 em pH 2,0 para os híbridos com (i) 100% da CTC e com (ii) 200% da CTC e em pH 6,4 para os híbridos sintetizados com (iii) 100% da CTC e (iv) 200% da CTC.	102
Figura 2.24 Porcentagem de adsorção do efluente sintético nos comprimentos de onda de 412 nm, 540 nm e 609 nm para as bentonitas modificadas com surfactantes a 100% da CTC e 200% da CTC em (i) pH 2,0 e (ii) pH 6,4.	103
Figura 2.25 Imagens das soluções do efluente sintético antes e após o processo de adsorção em 3 horas, temperatura ambiente e pH 6,4.	104
Figura 2.26 Imagens das soluções do efluente sintético após o processo de adsorção e a centrifugação com a presença dos sólidos precipitados.	104
Figura 2.27 Porcentagem de adsorção do efluente sintético nos comprimentos de onda de 412 nm, 540 nm e 609 nm para as bentonitas modificadas com surfactantes a 100% da CTC e 200% da CTC no tempo de 1h e em pH= 6,4.	105
Figura 3.1 Esquema do método experimental de remoção de quartzo da bentonita.	114
Figura 3.2 Esquema do processo experimental de troca iônica.	115
Figura 3.3 Esquema do ensaio experimental de adsorção.	117
Figura 3.4 Imagens das bentonitas trocadas com metais de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}).	119
Figura 3.5 Padrões de DRX da (a) bentonita bruta (Bent) e da (b) bentonita com pré-tratamento de remoção de quartzo (Bent-RQ).	121
Figura 3.6 Padrões de DRX para a (a) bentonita sem quartzo e para os híbridos de bentonita modificada com metais de transição (b) Bent- Fe^{2+} , (c) Bent- Fe^{3+} , (d) Bent- Co^{2+} , (e) Bent- Ni^{2+} , (f) Bent- Cu^{2+} e (g) Bent- Zn^{2+}	122
Figura 3.7 Ilustração esquemática da estrutura da bentonita com os íons de metais de transição.	125

Figura 3.8 Espectros de FTIR para a (a) bentonita sem quartzo e para os sólidos de bentonitas modificadas com metais de transição (b) Bent-Fe²⁺, (c) Bent-Fe³⁺, (d) Bent-Co²⁺, (e) Bent-Ni²⁺, (f) Bent-Cu²⁺ e (g) Bent-Zn²⁺ 126

Figura 3.9 Curvas termogravimétricas - TG para a (a) bentonita sem quartzo e para os sólidos sintetizados com metais de transição (b) Bent-Cu²⁺, (c) Bent-Fe²⁺, (d) Bent-Fe³⁺, (e) Bent-Zn²⁺, (f) Bent-Ni²⁺ e (g) Bent-Co²⁺ 128

Figura 3.10 UV-vis do estado sólido para a (a) bentonita sem quartzo e para os (b) híbridos (i) Bent-Fe²⁺, (ii) Bent-Fe³⁺, (iii) Bent-Co²⁺, (iv) Bent-Ni²⁺, (v) Bent-Cu²⁺ e (vi) Bent-Zn²⁺ 130

Figura 3.11 UV-vis do estado sólido que representa a diferença entre o espectro da bentonita e os espectros de (i) Bent-Fe²⁺ e (ii) Bent-Fe³⁺ 132

Figura 3.12 Deconvolução dos espectros da diferença de absorbância entre a bentonita e os sólidos (i) Bent-Fe²⁺ e (ii) Bent-Fe³⁺ 133

Figura 3.13 Potencial zeta (ζ) medido para (a) Bent-Fe²⁺ e (b) Bent-Co²⁺ 135

Figura 3.14 Isotermas de pH para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN pela (a) bentonita sem quartzo e para os sólidos (b) Bent-Fe²⁺, (c) Bent-Fe³⁺, (d) Bent-Co²⁺, (e) Bent-Ni²⁺, (f) Bent-Cu²⁺ e (g) Bent-Zn²⁺. Condições: temperatura ambiente, 50 mg do adsorvente, concentração do corante 500 mg/L, agitação 200 rpm, 24 horas 136

Figura 3.15 Bent-Fe²⁺ após adsorção do corante azul de remazol em diferentes valores de pH. 137

Figura 3.16 Isotermas de massa para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN para os sólidos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺ em (i) adsorção e (ii) porcentagem de remoção. Condições: temperatura ambiente, pH 2,0, concentração do corante 500 mg/L, agitação 200 rpm, 24 horas 138

Figura 3.17 Isotermas de tempo para a capacidade de adsorção de corante azul de remazol RN para os híbridos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺ em (i) adsorção e (ii) porcentagem de remoção. Condições: temperatura ambiente, pH 2,0, 50 mg de adsorvente, concentração do corante 500 mg/L, agitação 200 rpm. 140

Figura 3.18 Ajuste linear dos modelos cinéticos de (i) pseudo-primeira ordem, (ii) pseudo-segunda ordem e (iii) Elovich para os sólidos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺ 141

Figura 3.19 Isotermas de concentração para a capacidade de adsorção de corante azul de remazol RN para os sólidos (a) Bent-Fe ²⁺ , (b) Bent-Fe ³⁺ , (c) Bent-Co ²⁺ , (d) Bent-Ni ²⁺ , (e) Bent-Cu ²⁺ e (f) Bent-Zn ²⁺ . Condições: temperatura ambiente, pH 2,0, 50 mg de adsorvente, agitação 200 rpm, tempo de 90 min.	143
Figura 3.20 Ajuste linear dos dados de equilíbrio para os modelos de (i) Langmuir, (ii) Freundlich e (iii) Temkin para os sólidos (a) Bent-Fe ²⁺ , (b) Bent-Fe ³⁺ , (c) Bent-Co ²⁺ , (d) Bent-Ni ²⁺ , (e) Bent-Cu ²⁺ e (f) Bent-Zn ²⁺	144
Figura 3.21 Padrões de DRX para (i) Bent-Fe ²⁺ e (ii) Bent-Fe ³⁺ , (a) antes e (b) após a adsorção do corante azul de remazol RN.....	146
Figura 3.22 Mecanismo de interação entre bentonitas modificadas com metais de transição e o corante aniônico azul de remazol RN.	147
Figura 4.1 Estrutura molecular do 3-cloropropiltrimetoxissilano	155
Figura 4.2 Estrutura molecular da 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol.....	155
Figura 4.3 Esquema experimental da reação de silanização por síntese em microondas.....	156
Figura 4.4 Esquema experimental da reação de silanização por rota convencional.	157
Figura 4.5 Espectros de FTIR para (i) Bent e (ii) KSF, ambas na forma (a) bruta e silanizada por reação convencional durante (b) 48 horas e (c) 72 horas. ...	159
Figura 4.6 Curvas termogravimétricas (TG) para (a) Bent, (b) Bent-CPTMS-72, (c) KSF, (d) KSF-CPTMS-72.	162
Figura 4.7 Padrões de DRX para (i) Bent e (ii) KSF na forma (a) bruta e (b) silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano.	164
Figura 4.8 Esquema de reação entre o 3-cloropropiltrimetóxisilano e a superfície da argila por ligação monodentada.....	165
Figura 4.9 Espectros de FTIR para (i) reação com 2-aminotiazol e (ii) reação com 2-tiazoline-2-tiol, como (a) KSF-CPTMS e (b) KSF-CPTMS após reação subsequente.....	166
Figura 4.10 Curvas termogravimétricas (TG) para (a) KSF, (b) KSF-CPTMS-72, (c) KSF-CPTMS-TT, (d) KSF-CPTMS-AT.	169
Figura 4.11 Padrões de DRX para (a) KSF-CPTMS, (b) KSF-CPTMS-AT e (c) KSF-CPTMS-TT.	171

Figura 4. 12 Teste de molhabilidade e ângulo de contato para (a) KSF, (b) KSF-CPTMS, (c) KSF-CPTMS-AT e (d) KSF-CPTMS-TT..... 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Tipos de modificações em bentonitas.	35
Tabela 1.2 Surfactantes utilizados na modificação das propriedades de bentonitas.....	38
Tabela 1.3 Diferentes tipos de silanos aplicados em modificações de bentonitas.....	41
Tabela 1.4 Diferentes poluentes adsorvidos por bentonitas modificadas.....	47
Tabela 1.5 Diferentes tipos de corantes adsorvidos em bentonitas modificadas.	48
Tabela 2. 1 Composição do efluente sintético.....	65
Tabela 2.2 Valores de espaçamentos basais e tempo de síntese para organobentonitas preparadas com brometo de tetradeciltrimetilamônio (C14), brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) e brometo de octadeciltrimetilamônio (C18).	68
Tabela 2. 3 Valores obtidos na análise elementar de CHN para as bentonitas modificadas com surfactantes 100% e 200% da CTC.	69
Tabela 2.4 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos híbridos sintetizados.....	77
Tabela 2. 5 Parâmetros cinéticos obtidos das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich em arranjo linear para adsorção do corante azul de remazol RN nos sólidos de bentonitas com surfactantes a temperatura ambiente e concentração do corante de 500 mg/L.	92
Tabela 2. 6 Parâmetros de adsorção do corante azul de remazol RN nos híbridos sintetizados com bentonita e surfactantes, obtidos pelas equações de Langmuir, Freundlich e Temkin.	96
Tabela 2.7 Adsorventes utilizados na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN.	100
Tabela 3. 1 Porcentagem de metal incorporado na bentonita por troca iônica.	118
Tabela 3. 2 Valores de sódio presente na solução sobrenadante após a troca iônica.	120

Tabela 3. 3 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos sólidos sintetizados.	129
Tabela 3.4 Transições referentes às bandas de absorção obtidas pela deconvolução dos espectros de UV-vis do estado sólido das bentonitas modificadas com íons de ferro.	134
Tabela 3.5 Parâmetros cinéticos obtidos das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich em arranjo linear para adsorção do corante azul de remazol RN nos sólidos de bentonitas com metais de transição a temperatura ambiente e concentração do corante de 500 mg/L.	142
Tabela 3.6 Parâmetros de adsorção do corante azul de remazol RN nos híbridos sintetizados com bentonita e surfactantes, obtidos pelas equações de Langmuir, Freundlich e Temkin.	145
Tabela 4.1 Valores obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos obtidos da modificação de argilas com o 3-cloropropiltrimetoxissilano.	161
Tabela 4.2 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos híbridos sintetizados.	163
Tabela 4. 3 Valores obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT.	168
Tabela 4.4 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT.	170

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CTC	Capacidade de troca catiônica
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Termogravimetria diferencial
PCZ	Ponto de carga zero
Bent	Bentonita sódica
Bent-RQ	Bentonita sódica com remoção de quartzo
KSF	Montmorillonita sódica comercial
C14	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
C16	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
C18	Brometo de octadeciltrimetilamônio
CPTMS	3-cloropropiltrimetoxissilano
AT	2-aminotiazol
TT	2-tiazoline-2-tiol
Bent-C14-100%	Bentonita modificada com brometo de tetradeciltrimetilamônio considerando 100% da capacidade de troca catiônica da bentonita
Bent-C16-100%	Bentonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio considerando 100% da capacidade de troca catiônica da bentonita
Bent-C18-100%	Bentonita modificada com brometo de octadeciltrimetilamônio considerando 100% da capacidade de troca catiônica da bentonita
Bent-C14-200%	Bentonita modificada com brometo de tetradeciltrimetilamônio considerando 200% da capacidade de troca catiônica da bentonita
Bent-C16-200%	Bentonita modificada com brometo de

	hexadeciltrimetilamônio considerando 200% da capacidade de troca catiônica da bentonita
Bent-C18-200%	Bentonita modificada com brometo de octadeciltrimetilamônio considerando 200% da capacidade de troca catiônica da bentonita
Bent-Fe ²⁺	Bentonita modificada com íons Fe ²⁺
Bent-Fe ³⁺	Bentonita modificada com íons Fe ³⁺
Bent-Co ²⁺	Bentonita modificada com íons Co ²⁺
Bent-Ni ²⁺	Bentonita modificada com íons Ni ²⁺
Bent-Cu ²⁺	Bentonita modificada com íons Cu ²⁺
Bent-Zn ²⁺	Bentonita modificada com íons Zn ²⁺
Bent-CPTMS-50	Bentonita silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação em micro-ondas na temperatura de 50°C por 15 minutos
Bent-CPTMS-80	Bentonita silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação em micro-ondas na temperatura de 80°C por 30 minutos
Bent-CPTMS-48	Bentonita silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação convencional no tempo de 48 horas
Bent-CPTMS-72	Bentonita silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação convencional no tempo de 72 horas
KSF-CPTMS-50	KSF silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação em micro-ondas na temperatura de 50°C por 15 minutos
KSF-CPTMS-80	KSF silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação em micro-ondas na temperatura de 80°C por 30 minutos
KSF-CPTMS-48	KSF silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação convencional no tempo de 48h
KSF-CPTMS-72	KSF silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação convencional no tempo de 72h
KSF-CPTMS-AT	KSF silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por reação convencional no tempo de 72h com reação

subsequente com a molécula 2-aminotiazol

KSF-CPTMS-TT KSF silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano por
reação convencional no tempo de 72h com reação
subsequente com a molécula 2-tiazoline-2-tiol



Capítulo 1

Introdução, Objetivos e Revisão da Literatura

1.1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem gerado muita preocupação nos últimos anos, em especial no que se refere à contaminação de ambientes aquáticos, visto a importância da água para a existência de todos os seres vivos. O descarte de diferentes tipos de poluentes em corpos aquáticos gera efluentes com características recalcitrantes, com consequências na biodiversidade, incluindo flora e fauna (GIANNAKIS et al., 2015; POURAN et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015; PANDEY, 2017). Esse problema se torna muito mais grave quando se leva em consideração regiões do semiárido onde a escassez de água é preocupante e os mananciais (que não são abundantes) estão sendo cada vez mais poluídos, havendo a necessidade da busca de novas e viáveis tecnologias para amenizar esse problema.

Entre os poluentes, os corantes sintéticos têm despertado preocupação nos últimos anos e consequentemente, a busca por alternativas viáveis de remoção dos mesmos do meio ambiente ou amenização de seus impactos (YAGUB et al., 2014; SALAHUDDIN et al., 2018). Essa preocupação é consequência das suas características recalcitrantes, potencial poluidor, comprometimento do equilíbrio dos corpos aquáticos por dificultar a penetração de luz, toxicidade, riscos à saúde dos seres humanos, além das volumosas quantidades descartadas anualmente no meio ambiente (GUPTA et al., 2009; NGULUBE et al., 2017; KAUSAR et al., 2018).

No entanto, os corantes não são os únicos poluentes que despertam preocupação quando se refere à poluição de corpos aquáticos, podendo-se citar também o descarte de fármacos, fertilizantes, metais tóxicos, entre outros. A presença de metais tóxicos em mananciais de todo o mundo tem sido tema de vários estudos ao longo dos anos, pois esses metais quando presentes em mananciais oferecem potenciais riscos à saúde humana, seja por ingestão ou por contato com essas águas contaminadas, podendo causar problemas desde dermatites leves até graves intoxicações (GU et al., 2010; PANDEY et al., 2017; TOHDEE et al., 2018a). Sendo assim, materiais eficientes e viáveis, tanto do ponto de vista econômico como ambiental, têm sido bastante almejados e estudados no intuito de resolver ou minimizar essa problemática. As argilas de forma geral têm tido um papel importante nesses estudos, devido

a suas propriedades e características que permitem modificações em sua estrutura, possibilitando assim amplas e diferentes aplicações ambientais, além de apresentarem abundância e baixo custo que também são fatores atrativos (CHOY et al., 2007; BERGAYA, et al., 2011).

Entre as argilas, uma das mais utilizadas para esses fins são as bentonitas, apresentando na sua forma bruta pelo menos 50% de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorillonita (BERGAYA et al., 2011; BERGAYA et al., 2013). A bentonita ao longo dos anos vem sendo utilizada na forma bruta ou de híbridos modificados inorgânico ou organicamente em várias aplicações e na remediação de diferentes poluentes ambientais, podendo também ser destinadas a outros tipos de aplicações, como por exemplo, a produção de materiais hidrofóbicos. A literatura relata que as bentonitas apresentam mais de 40 aplicações industriais (GONG et al. 2016) e entre as diversas aplicações ambientais de materiais derivados das mesmas pode-se citar a adsorção de corantes (KADU et al., 2013; YAN et al., 2015; FABRYANTY et al., 2017; PEREIRA et al., 2017; BELBEL et al., 2018), degradação de corantes e fármacos (WAN et al., 2015; MA et al., 2011; PATIL et al., 2016; MARTÍNEZ-COSTA et al., 2018; MISHRA et al., 2018), adsorção de metais tóxicos (ZHU et al., 2011; CHEN et al., 2015; SELLAOUI et al., 2018; TOHDEE et al., 2018a), adsorção de fármacos (ÇALIŞKAN SALIHI e MAHRAMANLIOĞLU, 2014; DE OLIVEIRA et al., 2017; SUN et al., 2017), entre outras.

Essa versatilidade de aplicações das bentonitas geralmente é atribuída às várias formas de modificações possíveis de serem realizadas na sua estrutura. Entre as modificações, destacam-se a troca iônica; silanização; tratamento ácido; pilarização; entre outras (BERGAYA et al., 2011; LAGALY et al., 2013). O tipo de modificação a ser realizado na estrutura de uma bentonita vai depender das propriedades que se deseja acrescentar à mesma e também do tipo de aplicação desejada.

Este trabalho apresenta algumas contribuições importantes para a literatura, tanto no sentido de modificações realizadas em bentonitas, como também nos métodos de síntese utilizados e aplicações dadas aos materiais obtidos. Nele foram sintetizadas organobentonitas utilizando diferentes tipos de surfactantes por meio de reações por aquecimento em micro-ondas, as quais

são reações pouco exploradas na literatura para a síntese desse tipo de material e que apresentam como principal vantagem uma grande diminuição do tempo de reação quando comparado a outros métodos, podendo passar de horas para apenas poucos minutos. Por esse motivo, a química de micro-ondas vem sendo estudada nos últimos anos, devido a seu efeito térmico para reações em um menor tempo, muitas vezes por meio de aquecimento rápido e uniforme (KAR et al., 2016; LIEW et al., 2018). As organobentonitas obtidas além de serem aplicadas na adsorção de um corante aniônico isolado, também foram aplicadas na adsorção de um efluente sintético composto pela mistura de três diferentes corantes aniônicos na presença de sais inorgânicos, com o intuito de se aproximar melhor das características de um efluente real, aspecto ainda pouco explorado na literatura.

Outra contribuição apresentada por este trabalho é a modificação de bentonitas utilizando metais de transição e a investigação das mudanças causadas nas propriedades das mesmas, uma vez que a maioria dos trabalhos não aborda esse tipo de estudo, restringindo-se apenas à remoção dos metais. (MOUSSOUT et al., 2018; SELLAOUI et al., 2018; TOHDEE et al., 2018a). Os sólidos obtidos após a adsorção dos metais de transição foram reaplicados na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN.

Bentonitas também foram modificadas com o silano 3-cloropropiltrimetoxisilano e com 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol por diferentes rotas de sínteses, formando novos materiais hidrofóbicos, contribuindo assim com a obtenção de novos derivados das bentonitas. A busca por materiais hidrofóbicos vêm crescendo muito nos últimos anos devido às suas propriedades atrativas, como por exemplo, repelência a água, propriedades de autolimpeza, bem como às diversas possibilidades de aplicações em diferentes ramos tecnológicos. Por esse motivo, vários materiais hidrofóbicos têm sido obtidos e aplicados (DONG et al., 2015; HUANG et al., 2016; HANPANICH et al., 2017; WU et al., 2017; GUMFEKAR et al., 2018).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo sintetizar materiais baseados em bentonitas modificadas inorgânico e organicamente por diferentes substâncias e métodos de síntese e aplicar os materiais obtidos em processos de adsorção de corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos. Se por um lado a temática aqui apresentada tem importância ambiental, por

outro lado, estão sendo discutidos materiais baseados em argilominerais que apresentam baixo custo e que são abundantes no estado da Paraíba. Portanto, além da importância científica e tecnológica, esse trabalho também apresenta importância regional.

1.2 OBJETIVO GERAL DA TESE

- ✓ Sintetizar e caracterizar materiais inorgânicos/orgânicos e inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas modificadas com cátions orgânicos, metais de transição ou silano e aplicá-los na adsorção de corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos, estudando alguns fatores que influenciam os processos de síntese e de adsorção.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1 Bentonitas

A maioria das bentonitas naturais foi formada pela alteração de material ígneo, um processo que levou a dois diferentes tipos de depósitos de bentonita, um de alteração de cinzas vulcânicas de grão fino e outro resultante de alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ácidas (PORTA, 2011). O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez na literatura pelo geólogo Kight em 1897 a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA (BERGAYA et al., 2011). Embora, originalmente o termo bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta na região de Fort Benton, atualmente representa argila constituída por argilominerais do grupo das esmectitas.

Sendo assim, o termo bentonita é usado para designar um produto com alto teor de esmectitas, designando toda argila bruta que contém pelo menos 50% de esmectita, especialmente o argilomineral montmorillonita, o qual é responsável pelas propriedades e características desse tipo de argila (CHRISTIDIS et al., 2009; BERGAYA et al., 2011). A montmorillonita é um filossilicato de fórmula $(M^{+}_y.nH_2O) (Al^{3+}_{2-y} Mg^{2+}_y) Si^{4+}_4 O_{10}(OH)_2$, cujo íon M^{n+}

pode ser cálcio ou sódio. Geralmente as bentonitas sódicas são mais atrativas para a indústria e são mais reportadas na literatura, porém as bentonitas extraídas no Brasil são predominantemente cálcicas.

A bentonita possui como característica física muito particular expandir várias vezes o seu volume quando em contato com a água, principalmente as bentonitas sódicas (BRIGATTI et al., 2013). Vale salientar que bentonitas também podem apresentar em sua composição outros tipos de argilominerais como saponita, beidellita, nontronita, hectorita, volkonskoita, sauconita e ainda quartzo, calcita, feldspato, mica e ilita (SHAMSUDDIN et al., 2014; GONG, et al., 2016). A literatura é rica em estudos sobre as bentonitas nas mais diferentes áreas de aplicações e os materiais derivados das mesmas têm se apresentado promissores e diversificados (HASSANE et al., 2015). O grande interesse pelas bentonitas e a ampla variedade de aplicações se deve às características e propriedades apresentadas pelas mesmas, tais como alta porosidade, alta área superficial específica, estabilidade térmica, estabilidade mecânica, capacidade de troca catiônica, sítios ativos específicos e viabilidade econômica, o que faz com que esses materiais sejam de interesse científico e tecnológico (WU et al. 2009; BERGAYA e LAGALY, 2013; SAHIN et al. 2015; NGULUBE et al., 2017; PANDEY, 2017).

Ao longo dessa revisão serão apresentados vários trabalhos com diferentes tipos de modificações na estrutura das bentonitas bem como diferentes aplicações dos materiais obtidos. As modificações e aplicações tecnológicas das argilas foram tema de um número especial do periódico “*Elements*”¹, que foi exclusivamente dedicado às bentonitas, em que foram publicados trabalhos que discutiram o impacto das bentonitas na vida moderna (EISENHOU et al., 2009), bentonitas para engenharia molecular (GUVEM, 2009), os aspectos geológicos das bentonitas (CHRISTIDIS et al., 2009), ativação ácida de bentonitas e nanocompósitos polímero-argila (CARRADO et al., 2009) entre outros. Vale salientar também a existência de revistas internacionais dedicadas especialmente a trabalhos desenvolvidos com a utilização de argilas, como é o caso da *Applied Clay Science* e da *Clays and*

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

Clay Minerals, nas quais grande número dos trabalhos publicados são estudos utilizando as bentonitas e consequentemente o argilomineral montmorillonita.

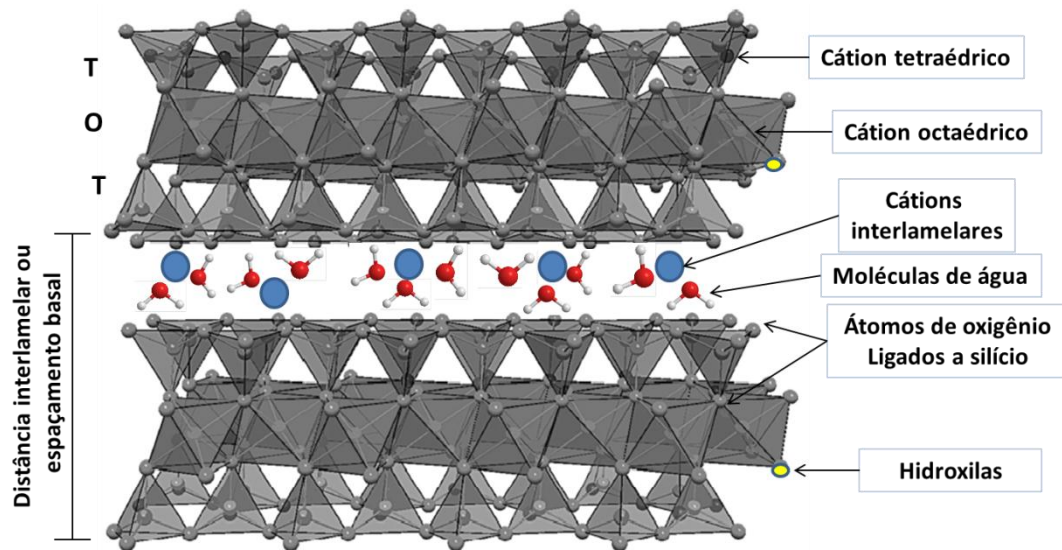
1.3.1.1 Montmorillonita

A montmorillonita é um argilomineral do grupo das esmectitas, cujo filossilicato tem estrutura do tipo 2:1 (TOT) composto de duas folhas tetraédricas (T) em sanduíche com uma folha octaédrica (O). A célula unitária apresenta seis sítios octaédricos e oito sítios tetraédricos, em que apenas quatro dos seis sítios octaédricos são ocupados, logo, a mesma é classificada como dioctaédrica (BRIGATTI et al., 2013).

Os cátions octaédricos mais comumente encontrados na montmorillonita são Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} e a ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede, como por exemplo, do Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} no octaedro faz com que as camadas não sejam eletricamente neutras, ou seja, apresentam um excesso de cargas negativa na lamela ($x \approx 0,2 - 0,6$) e essas cargas são neutralizadas por cátions trocáveis hidratados localizados na região interlamelar (BERGAYA et al, 2011; BRIGATTI et al., 2013). Assim, o excesso de carga naturalmente é neutralizado originando uma propriedade muito importante destes minerais que é a capacidade de troca catiônica (CTC), a qual influencia nas propriedades da bentonita (BRIGATTI et al., 2013; SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013).

As propriedades e características já citadas, a alta disponibilidade e o fato de serem materiais nanométricos são fatores importantes que levam ao grande interesse neste argilomineral (JAYRAJSINH et al., 2017). A representação da estrutura da montmorillonita é apresentada na Figura 1.1, podendo ser observada a camada tetraédrica e a octaédrica, bem como os cátions interlamelares hidratados presentes no espaço interlamelar.

Figura 1.1 Estrutura da montmorillonita.



Fonte: Adaptado de Bergaya et al, (2011)

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, sendo assim, o espaço interlamelar varia de acordo com a natureza do cátion de compensação. Desta forma, o espaçamento basal da montmorillonita sódica é de aproximadamente 1,25 nm e da montmorillonita cálcica é de 1,42 a 1,45 nm (SHAMSUDDIN et al., 2014). Portanto, o tipo de cátion interlamelar é um fator muito importante que afeta a natureza e o comportamento da montmorillonita, bem como a aplicação da mesma (LI et al., 2016).

A CTC varia na faixa de 80-120 cmol(+)/kg na montmorillonita sódica e na faixa de 40-70 cmol(+)/kg para montmorillonita cálcica (BERGAYA et al., 2011; BERGAYA et al., 2013). A CTC permite que sejam realizadas várias modificações químicas nas bentonitas, alterando suas propriedades e, consequentemente, suas aplicações (WU et al., 2011). Porém, a montmorillonita também pode ser modificada na superfície e nas bordas e não apenas na região interlamelar (ASGARI et al., 2018; BEE et al., 2018).

A montmorillonita é um dos adsorventes mais estudados para remover contaminantes orgânicos em solução aquosa, podendo também ser usada em processos combinados de adsorção-degradação para tratamento de resíduos,

bem como suporte catalítico para vários tipos de reações, devido à sua estabilidade térmica, estrutura porosa em nanoescala e morfologia da superfície (FATIMAH et al., 2011; YE et al. 2015; ZHU et al., 2015).

As diferentes possibilidades de aplicações das bentonitas nos mais diversos ramos do conhecimento dependem geralmente dos tipos de modificações realizadas na sua estrutura, o que possibilita que as mesmas adquiram novas propriedades desejadas para cada tipo de aplicação. Nesse sentido, a literatura é vasta em trabalhos que discutem modificações realizadas na estrutura das bentonitas e ao decorrer deste trabalho iremos estudar, discutir e aplicar algumas dessas possíveis modificações.

1.3.1.2 Modificação química em bentonitas

Bentonitas modificadas são versáteis, com uso em muitas áreas da comercialização industrial, podendo ser aplicadas como suporte para catalisadores, tecnologias de separação, dispositivos eletrônicos, embalagem de alimentos, processos de adsorção, cosméticos, entre outros (UMMARTYOTIN et al., 2016). Essas aplicações são possíveis em virtude dos diferentes tipos de tratamentos e/ou modificações originando novos materiais e, conseqüentemente, ampliando o seu campo de aplicação (RUIZ-HITZKY et al., 2005; WU et al., 2009; BERGAYA et al., 2011; LAGALY et al., 2013).

A Tabela 1.1 apresenta alguns dos principais tipos de modificações realizadas na estrutura de bentonitas disponíveis na literatura. A interação entre o argilomineral e o agente modificador pode ocorrer por diferentes formas, como ligações covalentes, atrações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, transferência de cargas, interação íon-dipolo, forças de Van der Waals, entre outras (RUIZ-HITZKY et al., 2005) e o local da incorporação e/ou ponto de ligação desses agentes modificadores na estrutura da bentonita também podem ser diferentes, como por exemplo, na região interlamelar (através de troca iônica ou outro tipo de intercalação), na superfície carregada negativamente, nas regiões de bordas através dos grupos silanóis ou aluminóis, entre outros (LAGALY et al, 2013).

Tabela 1.1 Tipos de modificações em bentonitas.

Modificações	Referências
Ativação ácida	AYTAS et al., 2009; KOMADEL et al., 2013; TOOR et al., 2015; ELFADLY et al., 2017; JAVED et al., 2018
Intercalação de espécies orgânicas	ANIRUDHAN et al., 2007; SILVA et al., 2014; MONTEIRO et al., 2018; TALEB et al., 2018
Pilarização	SANABRIA et al., 2008; KOOLI et al., 2014; MARTIN DEL CAMPO et al., 2014; FANG et al., 2016; LENG et al., 2018; GALEANO et al., 2018
Silanização	SU et al., 2013; QIN et al., 2014; ASGARI et al., 2017; BEE et al., 2017; ASGARI et al., 2018;
Troca iônica com íons orgânicos	FULLER et al., 2007; ALKARAM et al., 2009; SUN et al., 2017; LAZORENKO et al., 2018; SANTOS et al., 2018;
Troca iônica com íons inorgânicos	SALLES et al., 2010; GUZ et al., 2014; NGOUANA et al., 2014; CHEN et al., 2015; KOVÁCS et al., 2017

Entre os vários métodos de modificações possíveis em bentonitas, será dada ênfase ao processo de intercalação por troca iônica utilizando cátions inorgânicos e orgânicos e ao processo de silanização.

1.3.1.2.1 Intercalação por troca iônica

A maioria das aplicações tecnológicas das argilas está relacionada a reações que ocorrem no espaço interlamelar. As propriedades das espécies “intercaladas” nessa região são muitas vezes diferentes daquelas observadas na mesma espécie quando em solução. A região interlamelar de uma argila pode ser considerada como um “nanoreactor” que impõe às espécies

intercaladas várias modificações, as quais são conhecidas como efeitos de confinamento, que podem ser ambiente químico local, restrições de tamanho, orientação específica das moléculas intercaladas, limitações de mobilidade, e assim por diante (BERGAYA et al., 2011). Por sua vez, essas moléculas intercaladas também modificam as propriedades das argilas, sendo esse o objetivo da realização dessas modificações.

Os cátions presentes naturalmente no espaço interlamelar dos argilominerais podem ser trocados por vários tipos de cátions inorgânicos ou orgânicos através de reações de troca iônica. Esse princípio proporciona um método fácil para a preparação de híbridos derivados de argilominerais e, dependendo do tipo de cátions trocados, diferentes propriedades são conferidas ao argilomineral (ZHOU, 2011; BRIGATTI et al., 2013). No entanto, é importante lembrar que também existem outras maneiras de se intercalar moléculas ou cátions orgânicos em argilominerais, como por exemplo, a coordenação de espécies orgânicas neutras com os cátions metálicos já presentes na região interlamelar; interação do tipo íon-dipolo, nas quais espécies polares como alcóois, amidas e aminas se fixam aos cátions interlamelares, onde os dipolos negativos das espécies interagem com as cargas positivas dos cátions trocáveis em meio aquoso ou na presença de outro tipo de solvente; intercalação de moléculas neutras pelo deslocamento de água da região interlamelar (dependendo do tipo de cátion de compensação presente); entre outras (BERGAYA, 2011; LAGALY et al., 2013).

A reação de troca iônica envolve um processo reversível, na qual um íon (cátion ou ânion) presente em uma determinada solução pode ser trocado pelos íons de mesma carga presentes na região interlamelar de um determinado tipo de argila (BERGAYA et al., 2013). No caso de argilas com carga negativa, como é o caso das bentonitas, os íons trocáveis são cátions e o processo de troca mostra as seguintes características gerais: é reversível, controlado por difusão, é estequiométrico, e na maioria dos casos há seletividade de um cátion em detrimento de outro (BRIGATTI et al., 2013). Porém, esta seletividade não é uma questão simples, visto que dependerá do tipo de argila utilizado, bem como das propriedades físico-químicas dos cátions, como estado de hidratação, interação com a superfície da argila, polarizabilidade e valência (BERGAYA et al., 2011).

A IUPAC define a intercalação como uma reação, geralmente reversível, que envolve a inserção de um material hóspede em espécies hospedeiras, sem causar uma grande modificação em sua estrutura. Já a troca catiônica é definida como sendo o processo de troca de cátions entre uma solução e um trocador de cátions, em que o trocador iônico seria uma substância sólida ou líquida, inorgânica ou orgânica que conteria íons trocáveis com outros presentes em uma solução em que o trocador é considerado como insolúvel (IUPAC, 2014).

Vários trabalhos descrevem bentonitas modificadas através de troca iônica com íons inorgânicos, como por exemplos, íons de metais Cu^{2+} (JANÍKOVÁ et al., 2016), Mg^{2+} e Ca^{2+} (AIT-AKBOUR et al., 2015), Ag^+ (OLAD et al., 2016), Pb^{2+} (AL-JLIL et al. 2009), Cs^+ (KLIKA et al., 2007), Cr^{3+} (CHEN et al., 2015), Fe^{3+} (DÍAZGÓMEZ-TREVIÑO et al., 2013), entres outros. No entanto, modificações utilizando cátions orgânicos são mais abrangentes na literatura.

A intercalação de cátions orgânicos como modificadores em bentonitas geralmente alteram a estrutura e o ambiente da superfície dos argilominerais, podendo a partir daí se obter argilas organofílicas e assim aumentar a afinidade desses materiais frente a contaminantes orgânicos (ZHU et al., 2015). Diversos são os cátions orgânicos utilizados como modificadores das propriedades das bentonitas, porém os cátions de sais de amônio quaternários oriundos de surfactantes estão entre os mais utilizados para essa finalidade (HEINZ, 2011; LAGALY et al., 2013). A estrutura e interação desses cátions com as bentonitas vêm sendo estudado a muitos anos e alguns dos trabalhos pioneiros foram publicados por Lagaly e colaboradores (LAGALY e WEISS, 1970; LAGALY e WEISS, 1971). A literatura apresenta diferentes tipos de surfactantes utilizados na modificação das propriedades de bentonitas e a utilização dos híbridos em diversos tipos de aplicação. A Tabela 1.2 apresenta alguns tipos surfactantes de sais quaternários de amônio aplicados na modificação de bentonitas.

Tabela 1.2 Surfactantes utilizados na modificação das propriedades de bentonitas.

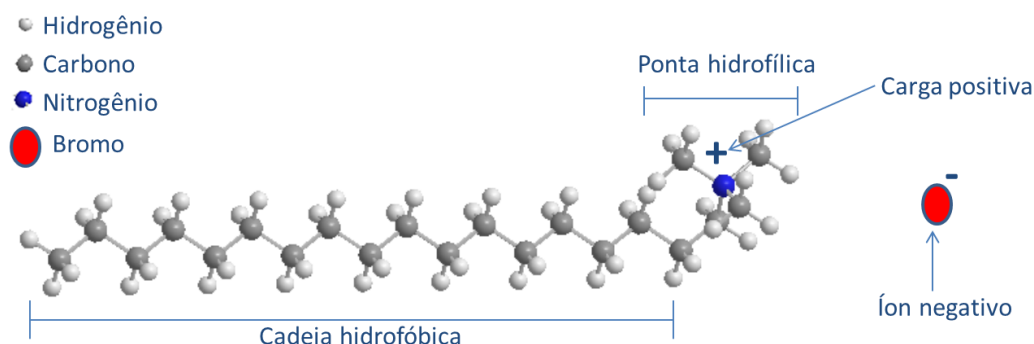
Surfactante	Referência
Brometo de benziltriethylamônio	SMITH et al., 2003; OYANEDEL-CRAVER et al, 2006; OYANEDEL-CRAVER et al., 2007
Metilsulfato de hexametilhexitildiamônio	HU et al., 2014
Metilsulfato de hexametildecyldiamônio	HU et al., 2014
Tetrametilamônio	AZEJJEL et al., 2010; MOJOVIĆ et al., 2011; YU et al., 2017
Brometo de tretadeciltrimetilamônio	PARK et al., 2011; SUN et al., 2013; AÇIŞLI et al., 2017
Brometo de dodeciltrimetilamônio	CAGLAR et al., 2016; MARTINEZ-COSTA et al., 2017; YU et al., 2017
Brometo de feniltrimetilamônio	ALKARAM et al., 2009; MAJDAN et al., 2009; GARMIA et al., 2018
Brometo de octadeciltrimetilamônio	HRACHOVÁ et al., 2007; MAJDAN et al., 2010; SAHNOUN et al., 2018
Cloreto de benzilhexadeciltrimetilamônio	TOHDEE et al., 2018a; TOHDEE et al., 2018b
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	MOSLEMIZADEH et al., 2016; LI et al, 2018; SANTOS et al., 2018

Os surfactantes são compostos conhecidos pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido, reduzindo a tensão e a energia livre superficial. É um grupo de compostos orgânicos que continua a atrair grande interesse científico devido às aplicações, como em detergentes para roupa, emulsionantes, inibidores de corrosão, recuperação de óleos e produtos farmacêuticos, apresentando um altíssimo consumo em todo o mundo (MANAARGADOO-CATIN et al., 2016; TRIPATHY et al., 2018). Os surfactantes convencionais geralmente apresentam uma extremidade polar e

hidrofílica e a outra composta por uma ou duas cadeias alquílicas que são hidrofóbicas, conferindo assim propriedades especiais, como por exemplo, interagir com a água através da parte hidrofílica e interagir com espécies hidrofóbicas como hidrocarbonetos pela parte hidrofóbica (ZHU et al., 2017). Os surfactantes podem ser não iônicos e iônicos, sendo que os iônicos se dissociam em solução aquosa e liberam o seu contra-íon e, conseqüentemente, a parte hidrofílica passa a apresentar uma carga, dependendo desse tipo de carga são classificados em catiônicos ou aniônicos. Existem ainda os surfactantes do tipo zwitteriônicos que possuem grupo com ambas as cargas, positiva e negativa (MANAARGADOO-CATIN et al., 2016).

Os surfactantes utilizados neste trabalho foram todos catiônicos e com o mesmo grupo hidrofílico, porém com cadeias alquílicas de diferentes tamanhos. A Figura 1.2 apresenta a estrutura do sal de amônio quaternário brometo de octadeciltrimetilamônio para que se possa melhor visualizar as partes que compõem esses tipos de surfactantes.

Figura 1.2 Estrutura de um surfactante convencional catiônico

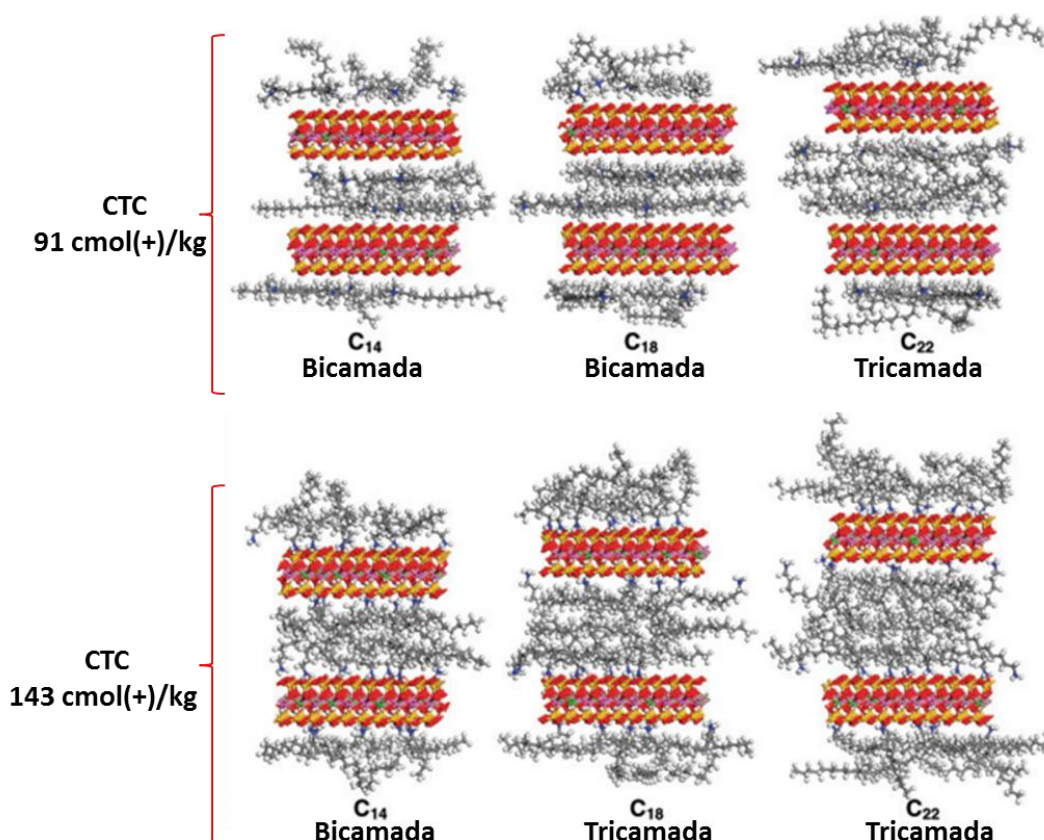


Fonte: Próprio autor

O tipo de interação desses surfactantes com a estrutura da bentonita pode ocorrer de diferentes formas e em diferentes locais, como por exemplo, na superfície, nas regiões de bordas e na região interlamelar. Se tratando de interação na região interlamelar, o tipo de conformação ou ajuste que essas moléculas de surfactantes podem assumir quando incorporadas depende de alguns fatores como: o tipo de bentonita utilizada; a CTC da bentonita; o tamanho da cadeia hidrofóbica do surfactante; a concentração do surfactante; entres outros. Alguns dos tipos de conformações mais comuns são

monocamada, bicamada, tricamada e parafina (HEINZ, 2011; LAGALY et al., 2013; SUN et al., 2013; WANG et al., 2017). Na Figura 1.3 é possível observar diferentes formas de conformação dependendo da capacidade de troca catiônica da bentonita e do tamanho da cadeia hidrofílica do surfactante. A mesma apresenta conformações de cadeias com 14, 18 e 22 carbonos intercaladas em bentonitas com CTC de 91 cmol(+)/Kg e 143 cmol(+)/Kg.

Figura 1.3 Diferentes conformações do surfactante na região interlamelar



Fonte: Adaptado de Fu e Heinz (2010)

Como observado na Figura 1.3, dependendo do tamanho da cadeia hidrofóbica do surfactante, podem ocorrer diferentes conformações na região interlamelar da argila e, conseqüentemente, gerar diferentes tamanhos de espaçamento basal, o que poderá influenciar diretamente nas aplicações dos sólidos formados. Observa-se que cadeias de diferentes tamanhos podem adquirir a mesma conformação em uma bentonita com um determinado valor de CTC e essa conformação pode mudar quando se utiliza uma bentonita com outro valor de CTC, como observado no caso de C₁₄ e C₁₈ apresentados.

1.3.1.2.2 Silanização de Bentonitas

A silanização de argilominerais consiste no enxerto de moléculas de silano na estrutura do argilomineral geralmente por ligações covalentes, fato que concede maior estabilidade aos sólidos obtidos quando comparada a outros tipos de materiais modificados (FONSECA e AIROLDI, 2003; BEE et al., 2018). A silanização de argilominerais desperta interesse porque os sólidos silanizados exibem propriedades adequadas para muitas aplicações em diferentes áreas, como por exemplo, ciência de materiais, engenharia ambiental, química, entre outras (HE et al., 2013). Portanto, diferentes tipos de silanos foram utilizados como modificadores em argilominerais, como pode ser observado na Tabela 1.3 e seus efeitos estudados em diversas aplicações.

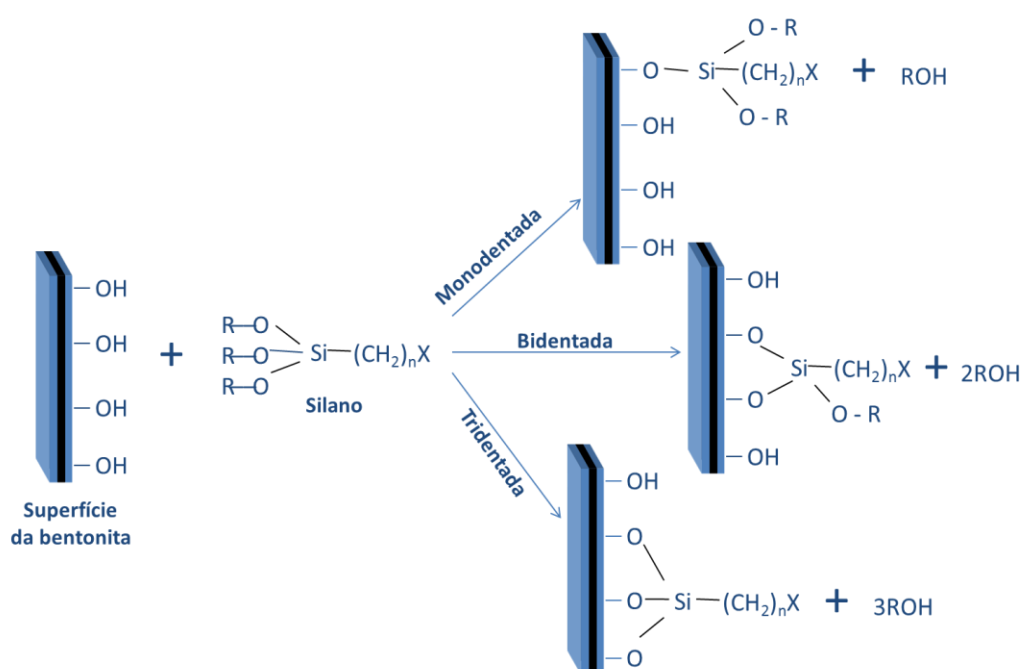
Tabela 1.3 Diferentes tipos de silanos aplicados em modificações de bentonitas.

Silanos	Referência
3-mercaptopropiltrimetoxissilano	GUIMARÃES et al., 2009; GE et al., 2015; GE et al., 2018
3-(trimetoxisilil) propil metacrilato	PAROLO et al., 2014; KUMAR et al., 2016
Dimetiloctadecilclorossilano	HUTTENLOCH et al., 2001; D'AMICO et al., 2014
Dimetilclorovinilssilano	SEPEHRI et al., 2014
3-aminopropiltriethoxissilano	SUN et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014; MAISANABA et al., 2018
Trimetilclorossilano	ZHU et al., 2007; QIN et al., 2014
Metacriloxipropiltrimetóxisilano	ROMANZINI et al., 2015a; ROMANZINI et al., 2015b
Aminopropiltrimetóxisilano	ANIRUDHAN et al., 2012; BEE et al., 2017; QUEIROGA et al., 2019
Viniltriethoxissilano	FANG et al., 2006; YU et al., 2018
[3-(2-aminoetilamino)propil]triethoxissilano	BALOMENOU et al., 2008; GE et al., 2018

O enxerto desses organossilanos podem conferir propriedades atraentes aos argilominerais, unindo propriedades como a estabilidade da matriz inorgânica com a reatividade dos grupos orgânicos incorporados (RUIZ-HITZKY, et al., 2005; ASGARI et al., 2018). Dependendo do tipo de silano utilizado é possível obter materiais que apresentem sítios básicos, como por exemplo, com a presença de nitrogênio e enxofre, os quais são favoráveis ao processo de adsorção. A silanização de argilominerais também pode atuar como uma ponte chave para interação interfacial entre uma bentonita silanizada e outras moléculas orgânicas de interesse, através de uma reação subsequente, sendo isso possível devido à energia superficial reduzida da argila como resultado do enxerto de silano, permitindo a dispersão da fase subsequente na matriz silanizada (DI GIANNI et al., 2008; BEE et al., 2018).

Os organossilanos utilizados como modificadores têm a fórmula geral XSiR_3 , em que R funciona como um grupo abandonador durante a hidrólise (substituintes hidrolisáveis) e X é um grupo funcional hidrofóbico (parte orgânica). O primeiro grupo sofre hidrólise na superfície da argila para produzir um grupo silanol que posteriormente participa da reação de condensação com os grupos Si–OH (silanóis) presentes na superfície do argilomineral formando assim ligações covalentes fortes (ASGARI et al., 2017; BEE et al., 2018; ASGARI et al., 2018). Um dos métodos utilizados no processo de silanização é caracterizado pela funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes via condensação dos silanóis na ausência de água, na qual essas ligações podem ocorrer de forma mono, bi ou tridentada (FONSECA e AIROLDI, 2003). Um esquema desse tipo de reação é apresentado na Figura 1.4.

Figura 1.4 Esquema do ancoramento do silano na superfície da bentonita.



Fonte: Próprio autor

Outro método proposto consiste na funcionalização por hidrólise de silanos em presença de água proveniente do substrato mineral, porém apresenta como desvantagem o controle difícil da oligopolimerização em solução, gerada pela hidrólise e condensação entre os grupos silanóis vizinhos, formando ligações siloxanos (Si-O-Si) e resultando em coberturas de superfície não reproduzíveis. Por esse motivo é conveniente realizar esse tipo de reação em meio orgânico (ASGARI et al., 2018).

O enxerto do silano na estrutura do argilomineral pode ocorrer geralmente em três diferentes locais: na superfície externa, regiões de bordas e região interlamelar, valendo salientar que quando ocorre na região interlamelar, geralmente ocasiona um aumento do espaçamento basal (Di GIANNI et al., 2008; PISCITELLI et al., 2010; BEE et al., 2018). Estudos relatam que as regiões de bordas são mais reativas para esses tipos de modificações, provavelmente devido a maior presença de grupos -OH originados das quebras de ligações (HERRERA et al., 2004; HERRERA et al., 2005; ASGARI et al., 2018).

Alguns fatores influenciam na silanização, bem como nas modificações observadas na estrutura do argilomineral. O tipo de argilomineral utilizado é um

deles, no qual a quantidade de grupos hidroxilas (silanóis) presentes determinará a reatividade da superfície, visto que são eles que formarão as ligações covalentes com o silano (He et al., 2013); as condições de reação como, temperatura, atmosfera do processo e tempo de reação também são determinantes para uma silanização bem sucedida, por exemplo, o aumento da temperatura geralmente aumenta a interação argilomineral-silano favorecendo o processo (PISCITELLI et al., 2010).

O tipo de silano utilizado na reação também deve ser levado em consideração, pois o tamanho da cadeia, os tipos de grupos funcionais presentes, solubilidade no solvente utilizado, vão influenciar diretamente na reatividade do mesmo com o argilomineral e dependendo do silano poderá ser necessário maiores temperaturas e tempo de reação para que a interação aconteça (SHEN et al., 2007; HE et al., 2013). O tipo de solvente escolhido deve também ser bem avaliado, pois entre outras coisas, a energia superficial do mesmo é importante como meio dispersivo do silano, podendo interferir na eficiência do processo (HE et al., 2013).

Deve-se considerar a possibilidade de possíveis interações entre o próprio solvente e o argilomineral, como por exemplo, a intercalação do mesmo na região interlamelar e, conseqüentemente, a ocupação de sítios que deveriam ser ocupados pelo silano (HE et al., 2013; ASGARI et al., 2018). Sendo assim, apesar de vários estudos nessa área, o enxerto de silano em superfícies de bentonitas, bem como o efeito de todos os fatores citados, ainda precisam ser melhores investigados de forma a contribuir com a literatura como também com a síntese de novos materiais baseados nessas reações.

1.3.1.3 Bentonitas aplicadas em processos de adsorção

A adsorção é uma das principais e mais utilizadas formas de aplicações das bentonitas, sejam elas na sua forma natural ou modificada. Dependendo do tipo de substância que se deseja adsorver, a modificação da sua estrutura muitas vezes é realizada com o objetivo de se obter melhores propriedades e seletividade no processo (BERGAYA et al., 2013; BRIGATTI et al., 2013). A adsorção é um dos processos mais eficazes de tratamento avançado de águas residuais utilizados pelas indústrias para reduzir poluentes inorgânicos e

orgânicos presentes nos seus efluentes (YAGUB et al., 2014; ZHU et al., 2015). É um processo de transferência de massa através do qual a substância sólida (adsorvente) pode seletivamente remover os constituintes dissolvidos (adsorbato) de uma solução aquosa, os atraindo para a sua superfície, onde o adsorvente pode existir na fase líquida, sólida, gasosa ou dissolvida (PANDEY, 2017; KAUSAR et al., 2018). Quando um adsorvente é colocado em contato com o líquido contendo o soluto a ser adsorvido, o processo de adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado ou que a superfície do adsorvente seja saturada (NGULUBE et al., 2017).

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção), dependendo do tipo de interação entre o adsorvente e o adsorbato. Na adsorção física o adsorbato adere à superfície do adsorvente através de interações intermoleculares de forças fracas como forças de Van der Waals, hidrofobicidade, ligações de hidrogênio, polaridade, entre outras. Por outro lado, na quimissorção, as moléculas aderem à superfície do adsorvente formando uma ligação química através da troca de elétrons (DAWOOD e SEN, 2014; NGULUBE et al., 2017). O desempenho de sistemas que são compostos por mais de um adsorbato, como é o caso do utilizado no capítulo 2 deste trabalho, é diferenciado e pode apresentar competitividade e/ou interação entre esses componentes e por esses motivos é uma aplicação mais realista e que merece atenção específica e investigação dedicada (SELLAOUI et al., 2018).

O número crescente de publicações sobre adsorção de compostos tóxicos por bentonitas modificadas demonstra que há um interesse crescente na síntese de novos adsorventes de baixo custo baseados nesse tipo de argila e utilizados no tratamento de efluentes (PANDEY, 2017). A superfície das argilas lhes propicia flexibilidade nos processos de adsorção, cujas propriedades dependem da estrutura, capacidade de troca iônica, área de superfície específica, estabilidade mecânico-química, capacidade de retenção de água, reatividade e carga da superfície (EREN et al., 2009; EREN et al., 2010).

As bentonitas, como já discutido anteriormente, apresentam carga superficial negativa e por esse motivo, na sua própria forma natural elas já apresentam capacidade de adsorver substâncias carregadas positivamente

através de atração eletrostática, porém essa capacidade pode ser aumentada através de modificações adequadas na estrutura das mesmas. No entanto, as bentonitas adsorvem substâncias carregadas negativamente em menor proporção, como é o caso, por exemplo, dos corantes aniônicos utilizados neste trabalho (SILVA, et al., 2012; HASSANE et al. 2015; PEREIRA et al., 2017).

Sendo assim, surge a necessidade da realização de modificações na estrutura das mesmas quando se tem o objetivo de utilizá-las na adsorção de espécies aniônicas (KAUSAR et al., 2018). Por esse e outros motivos, a literatura apresenta bentonitas modificadas por diferentes métodos e substâncias e posterior aplicação em processos de adsorção para a remoção de diferentes tipos de poluentes.

Entre os diversos tipos de poluentes, os corantes merecem destaque, visto que mais de 100.000 corantes comerciais são conhecidos, apresentando uma produção anual de mais de 7×10^5 toneladas, em que aproximadamente 100 toneladas de corantes são descarregadas em corpos aquáticos pelas indústrias têxteis (YAGUB et al., 2014). A maioria dos corantes são moléculas orgânicas complexas e são amplamente utilizados em muitos setores da indústria, como por exemplo, em indústrias têxteis, produção de papel, curtimento de couro, processamento de alimentos, de plásticos, de cosméticos, indústrias de fabricação de borracha, impressão, tintura, entre outros (SALLEH et al., 2011; YAGUB et al, 2014). Exemplos de vários tipos de poluentes adsorvidos em bentonitas são apresentados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 Diferentes poluentes adsorvidos por bentonitas modificadas.

Modificação na bentonita	Poluente adsorvido	Referência
Tratamento ácido	Benzeno e n-heptano	SARIKAYA et al., 2013
Tratamento ácido	Íons NO_3^-	BEKELE et al., 2014
Trimetilclorosilano	Corante laranja II	QIN et al., 2014
Brometo de dodeciltrietilamônio	Clorofenóis	ZHANG et al., 2015
Ferro	Rodamina B	GAO et al., 2016
Benzildimetiltetradecilamônio	Diclofenaco	DE OLIVEIRA et al., (2016)
Brometo de cetiltrimetilamônio	Diclofenaco	SUN et al., 2017
Brometo de octadeciltrimetilamônio	Corante tartrazina	SAHNOUN et al., 2018
Cloreto de bencilhexadecildimetilamônio	Cu^{2+} e Zn^{2+}	TOHDEE ET AL., 2018 ^a
Brometo de cetiltrimetilamônio	p-Nitrofenol	SANTOS et al., 2018
Quitosana	Cd^{2+} e Pb^{2+}	SELLAOUI et al., 2018
Quitosana	Ácido húmico	DEHGHANI et al., 2018
Quitosana	Cr^{4+}	MOUSSOUT et al., 2018
Vitamina B1	Fenol	BEN MOSHE e RYTWO, 2018

Diante desses fatos é incontestável a necessidade de novos materiais eficientes na remoção desses poluentes de corpos aquáticos e, nesse sentido, as bentonitas são bastante reportadas na literatura com essa finalidade. A Tabela 1.5 apresenta diferentes tipos de corantes que tiveram sua remoção de corpos aquáticos por meio de adsorventes baseados em bentonitas modificadas.

Tabela 1.5 Diferentes tipos de corantes adsorvidos em bentonitas modificadas.

Corante	Referência	Corante	Referência
Amarelo supranol 4GL	BOUBERKA et al., 2006	Amino preto 10B	DU et al., 2017
Verde Malachita	TAHIR e RAUF, 2006	Vermelho 80	BOUAZIZI et al., 2017
Vermelho ácido 151	BASKARALINGAN et al., 2006	Negro de eriocromo T	MUAZO et al., 2018
Rodamina B	SELVAM et al., 2008	Vermelho mordante 73	JAVED et al., 2018
Índigo Carmim	SHEN et al., 2009	Amarelo básico	CHAARI et al., 2018
Alaranjado de metila	CHEN et al. 2011	Tartrazina	SAHNOUN et al., 2018
Azul de metileno	ZHOU et al., 2014	Violeta de metila	BHATTACHARYYA et al., 2014
Azul turquesa ácido	HAO et al., 2014	Vermelho ponceau 4R	SALAHUDDIN et al., 2018
Vermelho congo	BHATTACHARYYA E RAY, 2015	Violeta cristal	PURI et al., 2018
Azul de remazol brilhante	CHINOUNE et al., 2016	Eosina Y	GOSWAMI et al., 2019

Os corantes podem ser classificados de diferentes formas dependendo da sua estrutura, cor, métodos de aplicação e também com base na carga de suas partículas após a dissolução em meio aquoso. Levando em consideração o último tipo de classificação eles podem ser: catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos (corantes ácidos, diretos e reativos) e não iônicos (corantes dispersos) (SALLEH et al., 2011; YAGUB et al., 2014).

Na adsorção de corantes utilizando bentonitas modificadas vários fatores podem exercer influências significativas no processo e por esse motivo devem ser monitorados e estudados como forma de se otimizar o processo de adsorção.

1.3.1.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

O pH da solução aquosa em que o processo de adsorção ocorre desempenha um importante papel devido às mudanças que podem ocorrer nas características da superfície da bentonita e na química do corante, definindo também a extensão da protonação dos grupos -OH dos sítios de troca, bem como a extensão da protonação do corante, determinando assim a carga específica de um determinado sítio de troca e assim influenciando também a tendência de adsorção do corante (TOMAR et al., 2014). Geralmente em valores baixos de pH (condições ácidas) há um aumento na quantidade de remoção de corante aniônico, devido à atração eletrostática que ocorre entre o corante aniônico e a superfície positivamente carregada do adsorvente. Em contrapartida, em valores altos de pH (condições básicas), há repulsão eletrostática entre a superfície adsorvente carregada negativamente e o corante aniônico, reduzindo assim a capacidade de adsorção (TOMAR et al., 2014; ELMOUBARKI et al., 2015; KAUSAR et al., 2018).

A dosagem de adsorvente também tem influência no processo de adsorção, geralmente o percentual de remoção do corante é diretamente proporcional à dose do adsorvente (à medida que se aumenta a dosagem do adsorvente a remoção do corante também tende a aumentar). Uma possível explicação para tal tendência é que, com o aumento da dosagem de adsorvente, os sítios de adsorção também aumentam e consequentemente se terá mais sítios disponíveis para adsorção. Quando a dosagem de adsorvente é baixa, a taxa de adsorção é rápida, pois rapidamente atingem os sítios ativos disponíveis, porém quando essa dosagem é alta, os íons de corante levam mais tempo para acessar todos os sítios disponíveis. Em determinado momento o aumento da dosagem de adsorvente não influenciará mais na porcentagem de adsorção, pois nas condições utilizadas o equilíbrio foi atingido, dando assim uma idéia da quantidade de adsorvente a ser utilizada nessas condições, evitando o desperdício e assim agregando valor econômico ao processo (YAGUB et al., 2014; SARMA et al., 2016).

A temperatura é um indicador da natureza do processo de adsorção, ou seja, se o processo é exotérmico ou endotérmico. Caso a capacidade de adsorção aumente com o aumento da temperatura é sinal que a adsorção é um

processo endotérmico e isto pode ser devido ao aumento da mobilidade das moléculas do corante e/ou um aumento no número de sítios ativos para a adsorção em decorrência do aumento da temperatura. A diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que o processo é exotérmico, no qual o aumento da temperatura pode diminuir as forças de adsorção entre o corante e o adsorvente e como consequência diminuir a capacidade de adsorção. É importante relatar que estes efeitos estão relacionados ao movimento das moléculas de corante, o que depende do tipo e classe que o mesmo pertence (SALLEH et al., 2011; ZHAO et al., 2013).

O tempo de contato é importante para se atingir o equilíbrio reacional, o qual pode posteriormente ser aplicado em efluentes reais. Porém, diferente dos outros parâmetros de adsorção, o efeito do tempo de contato não tem uma tendência geral definida. Na maioria dos casos é percebido que a adsorção acontece rapidamente nos primeiros minutos de contato e prossegue gradualmente até que o equilíbrio seja atingido, a partir desse ponto a remoção percentual do corante não mais apresentará mudanças (CHINOUE et al., 2016; NGULUBE et al., 2017).

Outro fator que interfere na adsorção é a concentração inicial do corante, o qual depende da relação direta entre essa concentração e os sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente. Em geral, a porcentagem de remoção de corante diminui com um aumento dessa concentração, o que pode ser devido à saturação dos sítios ativos na superfície adsorvente. Por outro lado, o aumento da concentração inicial do corante irá causar um aumento na capacidade do adsorvente e isso pode ser devido à alta força motriz para transferência de massa existente em altas concentrações iniciais de corante (BULUT e AYDIN, 2006; SALLEH et al., 2011).

Diante de todos esses pontos revisados é possível perceber as potencialidades e versatilidades das bentonitas quando se refere às possibilidades de modificação das suas propriedades, bem como o amplo campo de aplicação científico e tecnológico das mesmas. Sendo assim, esse trabalho tem como proposta explorar e estudar algumas dessas possibilidades de modificações dando destaque para a aplicação no processo de adsorção.

Capítulo 2
Organobentonitas obtidas por reações
em micro-ondas e aplicadas na
adsorção de corantes aniônicos

RESUMO

Neste capítulo foi utilizado uma bentonita sódica com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol (+)/kg a qual reagiu por aquecimento em micro-ondas com os surfactantes catiônicos brometo de tetradeciltrimetilamônio (C14), brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) e brometo de octadeciltrimetilamônio (C18) em concentrações de 100% e 200% da CTC. Os padrões de DRX indicaram a formação dos híbridos com incorporação dos surfactantes na região interlamelar da bentonita onde o espaçamento basal variou de 1,26 nm até 2,0 nm, variando de acordo com o tamanho da cadeia do surfactante. A espectroscopia de infravermelho sugeriu a presença de grupos orgânicos nos híbridos, mostrando absorções típicas de grupos CH₂ e grupos CH₃. A análise elementar de CHN confirmou a organofuncionalização e mostrou que a mesma aumenta com o aumento da cadeia do surfactante, sendo maior para os híbridos sintetizados com 200% da CTC, resultados que corroboram com os apresentados nas análises termogravimétricas. Os resultados de potencial zeta mostraram que a incorporação dos surfactantes na estrutura da bentonita alterou a carga da superfície da mesma de negativa para positiva. Os híbridos obtidos foram aplicados na adsorção do corante azul de remazol RN e de um efluente sintético composto pela mistura de três corantes aniônicos e sais inorgânicos. A influência do pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do corante foram investigados e todos os processos de adsorção foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de equilíbrio de Langmuir. Para o corante azul de remazol RN com concentração de 500 mg/L os híbridos com 100% da CTC apresentaram melhor desempenho em pH 2,0, enquanto que os com 200% demonstraram bom desempenho em toda a faixa de pH. Com exceção do híbrido Bent-C16-200%, todos os demais apresentaram adsorção superior a 95% no tempo de 60 minutos e o que apresentou melhor desempenho para ambos os efluentes foi o Bent-C14-200% apresentando adsorção de aproximadamente 100% e consequentemente limpando as soluções.

Palavras-chave: Organobentonita, surfactante, corante aniônico, adsorção.

2.1 INTRODUÇÃO

As trocas iônicas de cátions inorgânicos presentes em bentonitas por cátions orgânicos, como por exemplo, cátions oriundos de sais de amônio quaternários (surfactantes), geralmente são estáveis e termodinamicamente não são reversíveis (TEPPEN e AGGARWAL, 2007). Os surfactantes representam uma série de espécies químicas que são capazes de modificar as características da interface entre líquidos aquosos e não aquosos (BENEITO-CAMBRA et al., 2013), sendo muito utilizadas no desenvolvimento de novas aplicações das argilas e de materiais inorgânico-orgânicos (OUELLET-PLAMONDON et al., 2014).

Vários métodos são utilizados para esse tipo de modificação, sendo que um dos mais simples, porém bastante estudado e que tem apresentado resultados satisfatórios é a troca iônica (ZHOU, 2011). A literatura apresenta vários trabalhos que discutem a influência de diferentes íons interlamelares orgânicos e inorgânicos na estrutura de bentonitas e sua posterior aplicação em diferentes processos (HUANG et al., 2004; ELKHALIFAH et al., 2013; LEPOITEVIN et al., 2014; XING et al., 2015). No entanto, as bentonitas modificadas com cátions orgânicos, também chamadas de organobentonitas, tiveram a atenção aumentada nas últimas duas décadas, pois a intercalação desses tipos de cátions é proposta para aumentar a capacidade de adsorção e promover mudanças químicas e estruturais na bentonita. O comportamento e as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos são principalmente determinados pelo tipo de modificador orgânico utilizado (LAZORENKO et al., 2018).

Os métodos convencionais de modificação em bentonitas por reações de troca iônica geralmente demandam longo tempo de reação, no entanto, sínteses assistidas por micro-ondas, oferecem um tempo bem mais curto e podem ser mais viáveis e eficientes na preparação de novos materiais (SURENDRA et al., 2017; QUEIROGA et al., 2019). Um dos motivos para esse fato é que quando materiais à base de carbono, como é o caso dos surfactantes, são expostos à radiação de micro-ondas, a rotação do dipolo em escala atômica ocorre até milhões de vezes por segundo dentro do material e como resultado a energia térmica é gerada rapidamente a partir de atrito entre

os átomos e as moléculas, o que leva consequentemente ao rápido aquecimento do material (LIEW et al., 2018). No aquecimento por micro-ondas, as propriedades dielétricas dos materiais são os principais parâmetros, pois determinam como os materiais interagem com energia eletromagnética (LUAN et al., 2015).

A literatura apresenta alguns trabalhos em que bentonitas foram modificadas por reações assistidas por micro-ondas: Elemen et al. (2012) sintetizaram organobentonitas utilizando sal de amônio quaternário como modificador; Farias et al. (2015) impregnaram óxidos metálicos na superfície de bentonitas; Kar et al. (2016) sintetizaram um composto à base de bentonita, hidroxiapatita e quitosana; Mishra et al. (2017) sintetizaram um nanocompósito TiO₂/bentonita; Surendra et al. (2017) realizaram ativação ácida com ácido sulfúrico; Barakan et al. (2018) pilarizaram bentonita com ferro e alumínio; Queiroga et al. (2019) silanizaram bentonita com aminopropiltrimetoxissilano; entre outros.

Levando em consideração a problemática ambiental gerada pelo lançamento de corantes sintéticos em corpos aquáticos, os materiais sintetizados neste capítulo foram direcionados à adsorção de corantes aniônicos reativos, nos quais a molécula é constituída por um grupo cromóforo, responsável pela absorção da radiação característica de sua cor e por grupos funcionais que se ligam efetivamente a fibras celulósicas durante os processos de tingimento (ISAH et al., 2015). Esses tipos de corantes representam cerca de 30% da produção mundial de tintas e a principal preocupação está relacionada ao fato de que 10 a 50% deles podem permanecer em solução após o processo de tingimento. Sendo assim, apresentam-se como potenciais poluentes, o que têm despertado interesse na busca por materiais e métodos mais eficientes na remoção dos mesmos (JANAKI et al., 2012).

A literatura relata vários tipos de processos para remoção e/ou tratamento de corantes, entre eles pode-se citar: adsorção, filtração, tratamento químico, fotodegradação, processos oxidativos avançados, ozonização, biodegradação, separação por membranas, métodos eletroquímicos, entre outros (GUPTA et al., 2009; REHMAN et al., 2014; AHMED et al., 2016). No entanto, o processo de adsorção é o mais amplamente utilizado, aplicando uma grande variedade de adsorventes, pois é de fácil operação, possibilidade de

seletividade e reutilização do adsorvente (HUANG et al., 2014). Porém, muitas vezes apresentam custos elevados de produção e regeneração, podendo torná-los economicamente inviáveis. Sendo assim, a busca por adsorventes naturais com baixos custos, grandes áreas superficiais ou/e sítios ativos na superfície, como é o caso das bentonitas, têm sido bastante investigado (NGULUBE et al., 2017). Vários trabalhos apresentam bentonitas modificadas com surfactantes e aplicadas na remoção de corantes de soluções aquosas (MA et al., 2011; FAN et al., 2014; ANIRUDHAN et al., 2015; YAN et al., 2015; TANGARAJ et al., 2017; WANG et al., 2017).

Diante do exposto, o estudo descrito neste capítulo teve como objetivo sintetizar e caracterizar organobentonitas utilizando três tipos de surfactantes com tamanho de cadeias carbônicas diferentes por reações em micro-ondas, proporcionando uma rota mais rápida e eficiente para a incorporação dos mesmos na estrutura das bentonitas, avaliando diferentes condições experimentais bem como o potencial de adsorção das mesmas mediante um corante têxtil aniônico e um efluente sintético composto pela mistura de três diferentes corantes aniônicos na presença de sais inorgânicos variados.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

- ✓ Sintetizar e caracterizar organobentonitas modificadas com diferentes tipos de surfactantes através de reações em micro-ondas e aplicar na adsorção de corantes aniônicos.

2.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência do tamanho da cadeia carbônica dos surfactantes brometo de tetradeciltrimetilamônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio e brometo de octadeciltrimetilamônio na variação do espaçamento basal da bentonita, bem como no grau de organofuncionalização da mesma e na adsorção dos corantes aniônicos;

- ✓ Avaliar a influência da concentração dos surfactantes na organofuncionalização da bentonita como também na adsorção dos corantes aniônicos;
- ✓ Estudar a influência dos parâmetros pH, dosagem de massa, tempo de contato e concentração inicial do corante no processo de adsorção dos corantes aniônicos;
- ✓ Investigar os modelos cinéticos e de equilíbrio aos quais os dados experimentais do processo de adsorção se ajustam;
- ✓ Avaliar o potencial de adsorção dos híbridos mediante um efluente sintético composto por três diferentes tipos de corantes aniônicos (azul de remazol RN, amarelo de remazol RG e vermelho de remazol RB) na presença de sais inorgânicos;
- ✓ Investigar se os sólidos obtidos apresentam seletividade para algum dos corantes que compõem o efluente sintético.

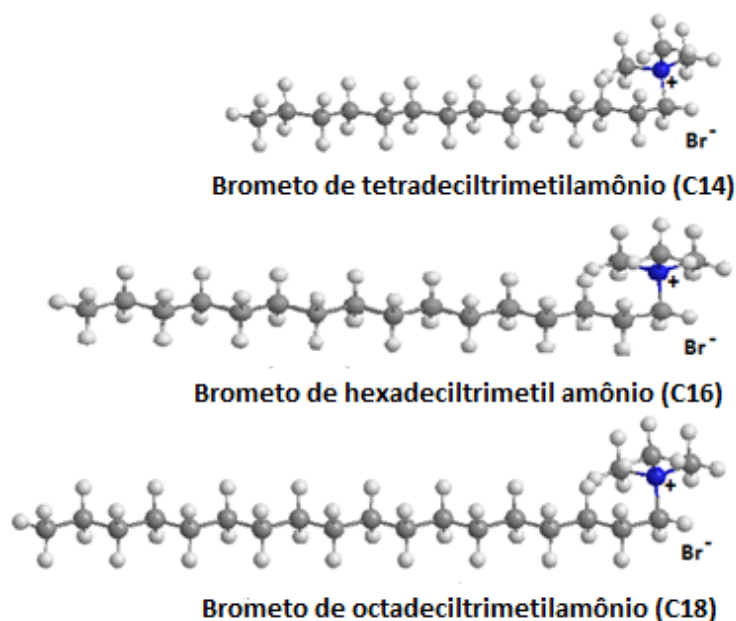
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Materiais

Foi utilizada uma bentonita sódica (Bent) com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol(+)/kg, medido pelo método da troca com amônio (MACKENZIE, 1951; DOHRMANN, 2006), valor que condiz com a faixa de CTC observada em montmorillonitas, cujos valores estão entre 80-120 cmol(+)/kg (BERGAYA et al., 2011). A composição química da bentonita após reação com uma mistura de ácidos minerais (HF/HNO₃) foi obtida por espectroscopia de absorção atômica, apresentando os seguintes constituintes: SiO₂ (52,98%), Al₂O₃ (18,35%), Fe₂O₃ (3,96%), Na₂O (2,56%), MgO (2,47%), TiO₂ (0,18%), K₂O (0,22%) e CaO (0,01 %) e perda por aquecimento a 950 °C de 18,6%.

Os surfactantes utilizados foram o brometo de tetradeciltrimetilamônio (C14) (Sigma-Aldrich, 98%), brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) (Amresco) e brometo octadeciltrimetilamônio (C18) (Sigma-Aldrich, 99%), diluídos em água destilada e com concentração de 100% e 200% da CTC da bentonita. As estruturas dos surfactantes são apresentadas na Figura 2.1.

Figura 2.1 Estrutura dos surfactantes brometo de tetradeciltrimetilamônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio e brometo octadeciltrimetilamônio.



Fonte: Próprio autor

O corante utilizado na primeira parte deste capítulo foi o aniônico azul de remazol RN ($C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, MM = 626,533 g/mol, pKa = 10,2) fornecido por a Dye Star Company, Brasil, cuja estrutura será apresentada mais adiante.

2.3.2 Preparação dos adsorventes

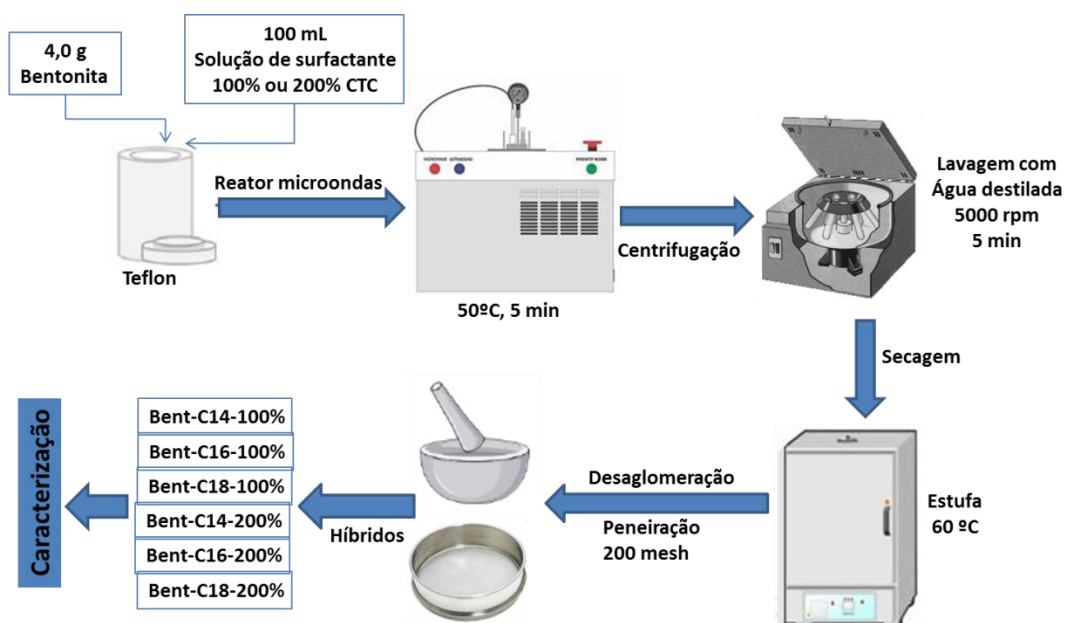
No processo de síntese dos híbridos, os surfactantes foram colocados em contato com a bentonita através das soluções dos seus respectivos sais por síntese assistida por micro-ondas, em que foram utilizados 4 g de bentonita previamente peneirada em peneira de 200 mesh e dispersa em 100 mL da solução de surfactante.

As soluções de surfactantes foram preparadas considerando-se 100% e 200% da CTC da bentonita e a mistura Bentonita/surfactante foi levada a um recipiente de teflon e aquecida a 50 °C por 5 minutos em um reator de micro-ondas IS-TEC micro-onda RMW-1, operando em 1100 watts de potência e frequência de 2,45 GHz. O sólido foi separado por centrifugação, lavado com água destilada até teste de brometo negativo utilizando solução de $AgNO_3$ 0,1

mol/L, seco em estufa a 60 °C durante 24 h, desaglomerado e peneirado em peneira de 200 mesh.

Os sólidos finais foram nomeados de Bent-C14-100%, Bent-C16-100%, Bent-C18-100%, Bent-C14-200%, Bent-C16-200% e Bent-C18-200%. Todas as sínteses foram realizadas em duplicatas e o pH da mistura foi monitorado antes e depois do processo de síntese, não apresentando variação significativa. A Figura 2.2 apresenta o esquema do procedimento experimental da síntese das organobentonitas.

Figura 2.2 Esquema experimental para a síntese e obtenção das organobentonitas baseadas em bentonitas modificadas com surfactantes.



Fonte: Próprio autor

2.3.3 Caracterização

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

transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações. Análise termogravimétrica (TG), em que as curvas termogravimétricas dos materiais foram obtidas em um analisador térmico modelo SDT Q600 V20.9 build 20 sendo utilizados aproximadamente 10 mg de cada sólido e as análises realizadas em cadinhos de alumina sob fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 10 a 1000 °C com razão de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de argônio. O grau de organofuncionalização foi determinado com base na análise elementar de CHN, que foi obtida num analisador microelemental Perkin-Elmer PE-2400. No potencial zeta (ζ) as titulações foram feitas utilizando um equipamento de espalhamento de luz dinâmico da Malven modelo ZetaSizer Nano-ZS90 acoplado a uma unidade automática de titulação modelo MPT-2. O potencial zeta foi medido como função do pH através da titulação com soluções aquosas de HCl 1mol/L e NaOH 0,1 mol/L, temperatura ambiente. As amostras foram suspensas em água deionizada na concentração aproximada de 1 mg/mL. As análises de MEV foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, detector Apollo X-SDD.

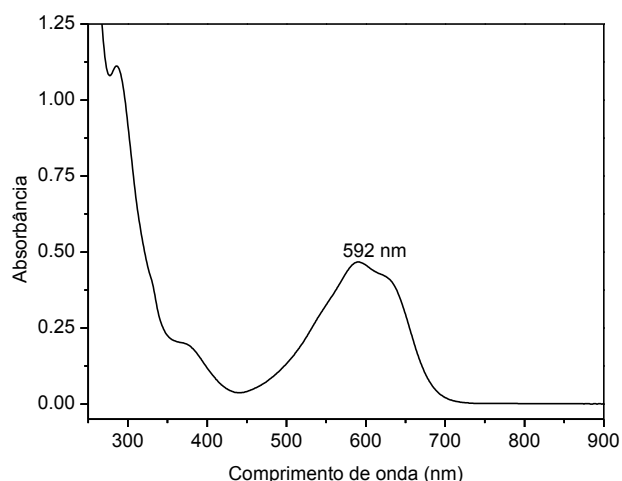
2.3.4 Testes de Adsorção

A adsorção em meio aquoso aconteceu pelo método de batelada, em que a bentonita modificada com os surfactantes foi colocado em contato com a solução do corante aniônico azul de remazol e mantido sob agitação constante em uma mesa agitadora com rotação de 200 rpm numa temperatura de 25 °C (± 5). Foram realizados ensaios de adsorção para a construção das isotermas de pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial do corante e verificado a influência de cada uma dessas variáveis no processo. No final de cada período de adsorção as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e em 25 °C e alíquotas foram coletadas, sendo as concentrações residuais dos corantes (C_e) determinadas a partir da análise do sobrenadante por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, utilizando um

espectrômetro SHIMADZU, modelo TCC-240, em comprimento de onda de 592 nm, região de maior absorbância para o corante azul de remazol RN utilizado. A Figura 2.3 apresenta o espectro de absorção molecular do corante azul de remazol RN, obtido por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-vis com varredura de 190 a 900 nm de comprimento de onda e em valor de pH 6,0. As quantidades dos corantes adsorvidas foram calculadas a partir das concentrações das soluções antes e após o processo de adsorção.

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

Figura 2 .3 Espectro de Absorção molecular do azul de remazol (RN).



2.3.4.1 Influência de pH, dosagem de adsorvente, tempo e concentração inicial do corante.

Inicialmente, verificou-se a influência do pH do meio na adsorção do corante azul de remazol RN, variando a faixa de pH de 2 a 7, utilizando-se 50 mg da organobentonita colocada em contato com 20 mL da solução do corante com concentração de 500 mg/L, durante 24 horas e sob agitação constante de 200 rpm a 25 °C.

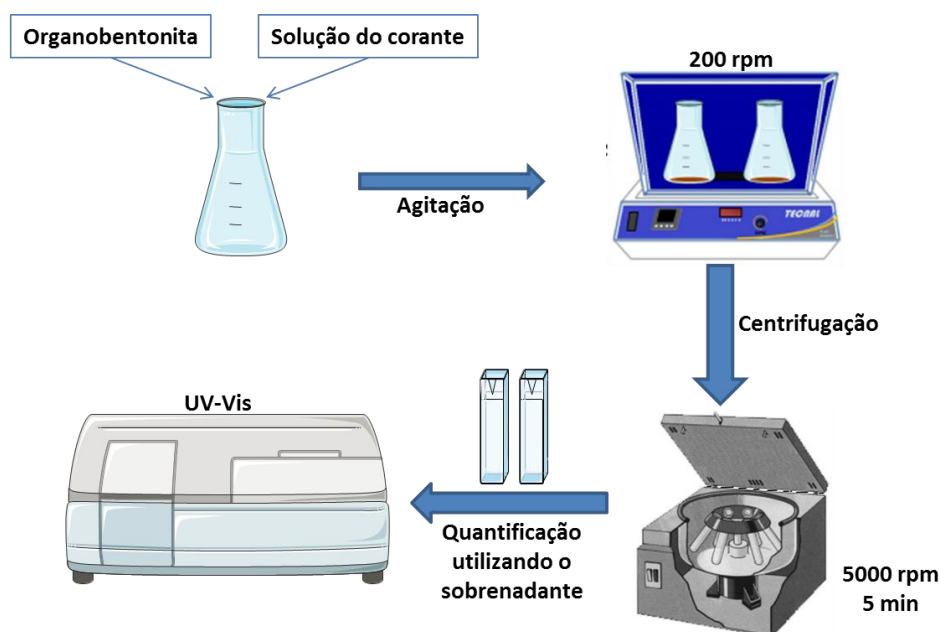
Após definido o pH de maior adsorção do corante, verificou-se a influência da dosagem de adsorvente no processo de adsorção, fixando o pH e

variando a massa do adsorvente, em que 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg da organobentonita foram colocados em contato com 20 mL de solução do corante azul de remazol (500 mg/L) e mantidas sob agitação constante de 200 rpm por 24 horas a 25 °C.

Uma vez definidos e fixados os valores de pH e a dosagem de adsorvente, verificou-se a influência do tempo no processo colocando-se o sólido em contato com 20 mL de solução do corante (500 mg/L), mantendo sob agitação constante a 25 °C e variando o tempo de contato de 10 até 240 min.

Por fim, fixados o pH, a dosagem de adsorvente e o tempo de saturação, verificou-se a influência da concentração inicial do corante, sendo as amostras das organobentonitas colocadas em contato com 20 mL de solução do corante azul de remazol RN em diferentes concentrações, variando entre 100 mg/L e 1400 mg/L e mantidas sob agitação pelo tempo de saturação apresentado anteriormente por cada sólido. A Figura 2.4 apresenta o esquema experimental para os ensaios de adsorção.

Figura 2 .4 Esquema experimental dos ensaios de adsorção.



Fonte: Próprio autor

A partir das isotermas experimentais, a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q) em mg de adsorbato por grama de adsorvente foi calculada utilizando a Equação 2.1, em que C_i é a concentração inicial do adsorbato

(mg/L), C_e a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L), m a massa do adsorvente (g) e V o volume do adsorbato (L).

$$q = \frac{(C_i - C_e).V}{m} \quad (2.1)$$

2.3.4.2 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Os dados obtidos através das isotermas de tempo foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN & SVENSKA, 1898), pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) e Elovich (VAGHETTI et al., 2008) descritos nas equações de 2.2 a 2.4.

$$\text{pseudo-primeira ordem: } \ln(q_{e,\text{exp}} - q_t) = \ln q_{e,\text{cal}} - k_1 t \quad (2.2)$$

$$\text{pseudo-segunda ordem: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,\text{cal}}^2} + \frac{1}{q_{e,\text{cal}}} t \quad (2.3)$$

$$\text{Elovich: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.4)$$

Em que: q_e e q_t são as capacidades de adsorção em mg/g no equilíbrio e no tempo (t) em minutos respectivamente. No modelo de Elovich o α (mg/g.min) e β (g/mg) são a taxa de adsorção inicial e constante de Elovich relacionada à extensão da cobertura superficial e também à energia de ativação envolvida na quimissorção, respectivamente.

As isotermas de equilíbrio foram analisadas utilizando-se os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN & PYZHEV, 1940), descritos nas equações de 2.5 a 2.7, respectivamente.

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

$$\text{Freundlich: } \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (2.6)$$

$$\text{Temkin: } q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (2.7)$$

Em que: C_e (mg/L) é a concentração de equilíbrio do corante, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida do corante na interface sólido/líquido, $q_{\max}$ (mg/g) é a retenção máxima para formar uma monocamada de corante na superfície, k_L (L/mg) é a constante de Langmuir. R_L é um fator de separação que está associado à termodinâmica do processo, onde os valores podem ser $0 < R_L < 1$ (favorável), $R_L = 0$ (irreversível) e $R_L = 1$ (adsorção linear). Quando $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável (HALL et al., 1966).

No modelo de Freundlich K_F (mg/g) $(\text{mg/L})^{-1/n}$ e n são constantes de Freundlich, que estão relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente (FREUNDLICH, 1906). No modelo de Temkin, b_T é a constante relacionada ao calor de adsorção (J/mol), A_T é a constante isotérmica (L/mg), R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura absoluta (K) (TEMKIN e PYZHEV, 1940).

2.3.4.3 Testes de estabilidade

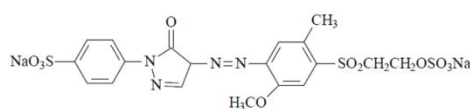
Nos testes de dessorção, 50 mg do sólido formado pela organobentonita e corante, após a adsorção do corante partindo de uma concentração inicial de 1000 mg/L, foram colocados em contato separadamente em 20 mL de soluções de HCl 0,1 mol/L, NaOH 0,1 mol/L e etanol (95%). Cada mistura foi agitada a 200 rpm e 25 °C durante 12 h e após esse tempo a mistura foi centrifugada por 5 min a 5000 rpm e o sobrenadante foi analisado para se quantificar o corante em solução (como descrito na subseção 2.3.4) e assim se avaliar a dessorção do mesmo.

2.3.5 Efluente Sintético

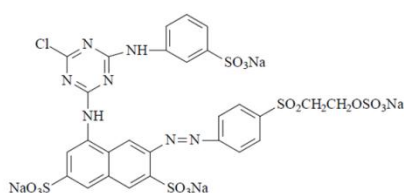
Com o intuito de se observar o comportamento dos híbridos na adsorção de um efluente mais próximo da realidade, foi preparado um efluente sintético baseado no trabalho de Thue et al (2018), contendo uma mistura de corantes aniônicos, bem como a presença de diferentes sais inorgânicos. Para isso foi

utilizado na composição do mesmo uma mistura de três corantes aniônicos, azul de remazol RN (disódio 1-amino-9, 10-dioxo-4-[3-(2-sulfonatoetilsulfonil) antraceno-2-sulfonato], vermelho de remazol RB (tetrasódio 4-[[4-cloro-6-(4-sulfonatoanilino)-1,3,5-triazin-2-il]amino] -5-oxido 7-sulfo-6-[[4-(2-sulfonatoetilsulfonil) fenil]diazetil] naftaleno-2-sulfonato) e amarelo de remazol GR (disódio 4-(4-((2-metóxi-5-metil-4-((2-sulfonatoetil) sulfonil)fenil)diazetil)-3-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-pirazol-1il)benzenosulfonato) na presença de sais inorgânicos. As estruturas dos corantes são apresentadas na Figura 2.5 e a composição do efluente sintético na tabela 2.1.

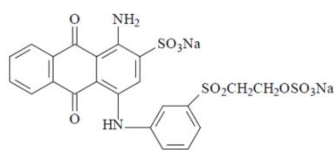
Figura 2.5 Estrutura dos corantes aniônicos azul de remazol RN, vermelho de remazol RB e amarelo de remazol GR.



Amarelo de remazol RG



Vermelho de remazol RB



Azul de remazol RN

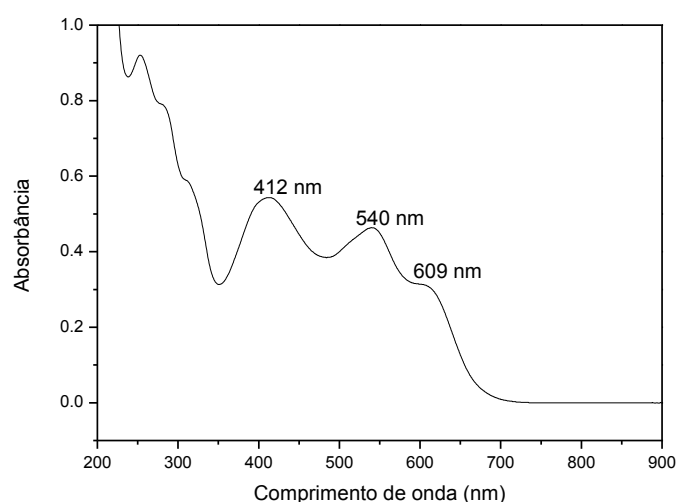
Fonte: Próprio autor

Tabela 2. 1 Composição do efluente sintético

Compostos	Concentração (mg/L)
Azul de Remazol RN (Dye Star Company)	33,3
Vermelho de Remazol RB (Dye Star Company)	33,3
Amarelo de Remazol GR (Dye Star Company)	33,3
Na_3PO_4 (Synth 99%)	15,0
Na_2CO_3 (Vetec 99%)	15,0
NaCH_3COO (Vetec 99%)	15,0
NH_4Cl (Fmaia 99,5%)	15,0
NaCl (Vetec 99%)	15,0
KNO_3 (Sigma-Aldrich 99%)	15,0
Na_2SO_4 (Moderna 99%)	15,0

Os espectros de absorção molecular do efluente sintético antes e depois do processo de adsorção com os híbridos foram obtidos como descrito no item 2.3.4. Foi observado que a mistura apresentou três regiões características de maior absorbância, regiões que se aproximam das maiores absorções dos corantes amarelo de remazol GR, vermelho de remazol RB e azul de remazol RN (412 nm, 540 nm e 609 nm). A Figura 2.6 apresenta o espectro de absorção molecular do efluente sintético.

Figura 2.6 Espectro de absorção molecular do efluente sintético.



As três bandas tiveram o decaimento nas intensidades monitorado e foram utilizadas para calcular a porcentagem de adsorção das organobentonitas frente ao efluente sintético, como também se analisar a seletividade dos mesmos para cada um dos corantes presentes no efluente. Para isso foi construída a curva de calibração em água destilada e pelos perfis observados, percebeu-se que houve um bom ajuste linear dos dados, com valores de R^2 próximos da unidade.

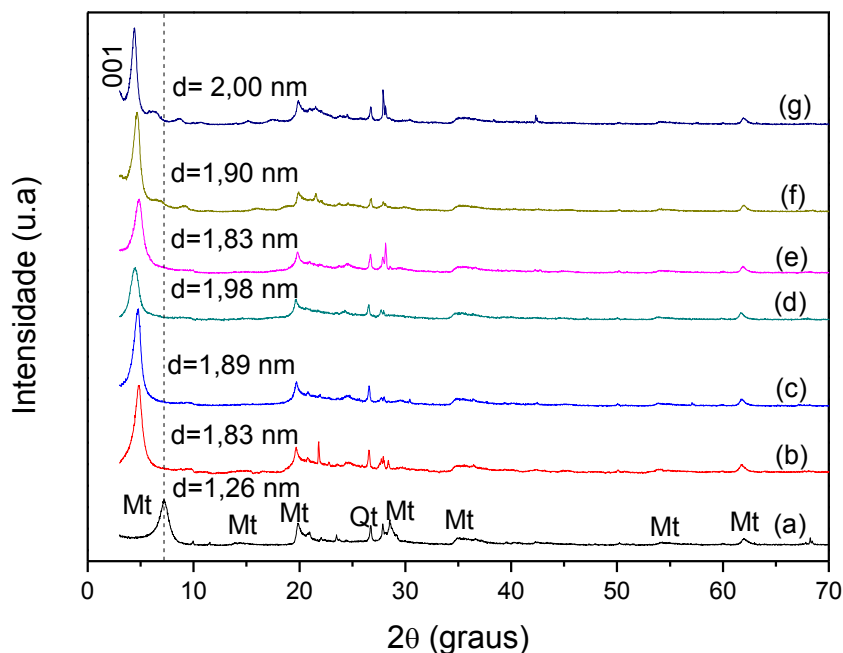
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Análises de DRX

Os padrões de difração de raios-x para a bentonita bruta e para as amostras modificadas com surfactantes são apresentados na Figura 2.7. Os padrões de DRX da bentonita bruta apresentam picos característicos de esmectitas com reflexão (001) com espaçamento basal na faixa de 1,2 nm (TANGARAJ et al., 2017; OUELLET-PLAMONDON et al., 2014; ZHOU et al., 2009) e características típicas de dioctáedricas com reflexão (060) em aproximadamente 62° e espaçamento basal 0,149 nm (DUANE e ROBERT, 1997; LEPOITEVIN et al., 2014; TANGARAJ et al., 2017). Os picos característicos de montmorillonita foram indexados conforme a fixa ICDD: 00-060-0318, e observou-se também a presença de quartzo com pico bastante evidente em valor de 2θ de aproximadamente $26,6^\circ$ de acordo com a fixa ICDD: 01-070-8055.

Observa-se que em todas as amostras trocadas houve deslocamento do pico referente ao plano 001 para valores menores de 2θ e consequentemente um aumento do espaçamento basal calculado pela lei de Bragg, indicando a eficiência do processo de troca iônica por reações em micro-ondas no tempo de 5 minutos.

Figura 2.7 Padrões de DRX para (a) bentonita bruta e organobentonitas, (b) Bent-C14-100%, (c) Bent-C16-100%, (d) Bent-C18-100%, (e) Bent-C14-200%, (f) Bent-C16-200% e (g) Bent-C18-200%.



As amostras sintetizadas com surfactantes em 100% da CTC, Bent-C14-100%, Bent-C16-100% e Bent-C18-100%, apresentaram um aumento do espaçamento basal passando de 1,26 nm para 1,83 nm, 1,89 nm e 1,98 nm respectivamente. Comportamento semelhante foi observado para as amostras sintetizadas com 200% da CTC, Bent-C14-200%, Bent-C16-200% e Bent-C18-200% que passaram de 1,26 nm para 1,83 nm, 1,90 nm e 2,00 nm respectivamente. Vale salientar que a posição do pico referente ao plano 001 depende tanto do cátion interlamelar como do estado de hidratação (LEPOITEVIN et al., 2014) e que o aumento do espaçamento basal observado em todas as amostras sugere a entrada dos cátions de sais de amônio quaternário (surfactantes) na região interlamelar da bentonita. Observa-se também que à medida que a cadeia carbônica do surfactante utilizado aumenta, há também um aumento do espaçamento basal, o que está de acordo com a literatura (MA et al., 2011; SCHAMPERA et. al., 2016; ACISLI et al., 2017). Porém, o aumento da concentração dos surfactantes de 100% para 200% da CTC não influenciou significativamente no aumento do espaçamento

basal, apresentando valores bastante aproximados. Como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Valores de espaçamentos basais e tempo de síntese para organobentonitas preparadas com brometo de tetradeciltrimetilamônio (C14), brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) e brometo de octadeciltrimetilamônio (C18).

Surfactante	d (nm)	CTC (%)	Tempo (h)	Referência
C14	1,25 – 1,78	100	3,0	PARK et al., (2011)
C14	1,25 – 1,83	200	3,0	PARK et al., (2011)
C14	1,28 – 1,74	100	1,2	SHAH et al., (2013)
C14	1,53 – 2,13	100	0,5	SUN et al., (2013)
C14	1,53 – 2,19	200	0,5	SUN et al., (2013)
C14	1,23 – 1,73	100	-	ACISLI et al., (2017)
C14	1,26 – 1,83	100	0,08	Este trabalho
C14	1,26 – 1,83	200	0,08	Este trabalho
C16	1,26 – 1,90	100	24,0	VOLZONE et al., (2006)
C16	1,54 – 1,89	100	24,0	YAN et al.,(2015)
C16	1,51 – 2,22	100	12,0	MA et al., (2015)
C16	1,26 – 2,26	100	24,0	TANGARAJ et al., (2017)
C16	1,23 – 1,76	100	-	ACISLI et al., (2017)
C16	1,23 – 1,71	100	4,0	SANTOS et al., (2018)
C16	1,26 – 1,89	100	0,08	Este trabalho
C16	1,26 – 1,90	200	0,08	Este trabalho
C18	1,08 – 1,86	100	4,0	MAJDAN et al., (2010)
C18	1,17 – 1,91	100	24,0	DAOUDI et al., (2013)
C18	1,27 – 2,41	100	1,0	SAHNOUN et al., (2018)
C18	1,27 – 3,82	200	1,0	SAHNOUN et al., (2018)
C18	1,20 – 1,90	100	0,5	XI et al., (2005)
C18	1,20 – 2,13	200	0,5	XI et al., (2005)
C18	1,26 – 1,98	100	0,08	Este trabalho
C18	1,26 – 2,00	200	0,08	Este trabalho

Os valores de aumento do espaçamento basal são coerentes aos relatados na literatura para híbridos semelhantes, no entanto, neste trabalho as organobentonitas foram obtidas por rotas de síntese bem mais rápida que as comumente apresentadas. Observa-se na Tabela 2.2 que alguns dos trabalhos apresentados obtiveram valores de espaçamento basal maiores do que os observados no presente trabalho. Porém, vale salientar que os trabalhos de Sun et al. (2013) e Ma et al. (2016) utilizaram bentonitas cálcicas cujo valor de espaçamento basal inicial foi de 1,5 nm e também utilizaram tempo de reação 6,2 e 150 vezes superiores ao utilizado neste trabalho. Os trabalhos que partiram de bentonitas sódicas e obtiveram maiores valores de espaçamento basal, Tangaraj et al. (2017) para C16 com 100% da CTC utilizaram 24 h de reação, ou seja, um tempo de síntese 300 vezes superior ao utilizado neste trabalho e Sahnoun et al. (2018) para C18 com 100% e 200% da CTC utilizaram um tempo 12,5 vezes superior.

2.4.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Os valores de surfactantes incorporados em cada híbrido sintetizado foram obtidos por análise elementar de CHN. Essa análise foi importante pelo fato de confirmar a organofuncionalização da bentonita pelos surfactantes. Os valores são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3 Valores obtidos na análise elementar de CHN para as bentonitas modificadas com surfactantes 100% e 200% da CTC.

Híbridos	C		H		N		Surf/Bent
	%	mmol/g	%	%	mmol/g	mg/g	
Bent	0,11	0,09	1,94	-	-	-	-
Bent-C14-100%	15,64	13,03	3,57	1,08	0,77	259	
Bent-C16-100%	17,82	14,85	3,78	1,10	0,79	288	
Bent-C18-100%	19,15	15,96	4,12	1,15	0,82	322	
Bent-C14-200%	18,87	15,72	4,15	1,31	0,94	316	
Bent-C16-200%	24,74	20,62	5,20	1,50	1,07	390	
Bent-C18-200%	28,42	23,68	5,79	1,54	1,10	432	

Observa-se na Tabela 2.3 que todos os híbridos sintetizados apresentaram incorporação dos surfactantes na estrutura da bentonita, visto que na bentonita bruta foi observada apenas uma pequena porcentagem de carbono e nenhum teor de nitrogênio. Os resultados confirmam o que foi sugerido nos padrões de DRX apresentados na Figura 2.7, evidenciando a eficiência do método de incorporação por micro-ondas no tempo de 5 minutos.

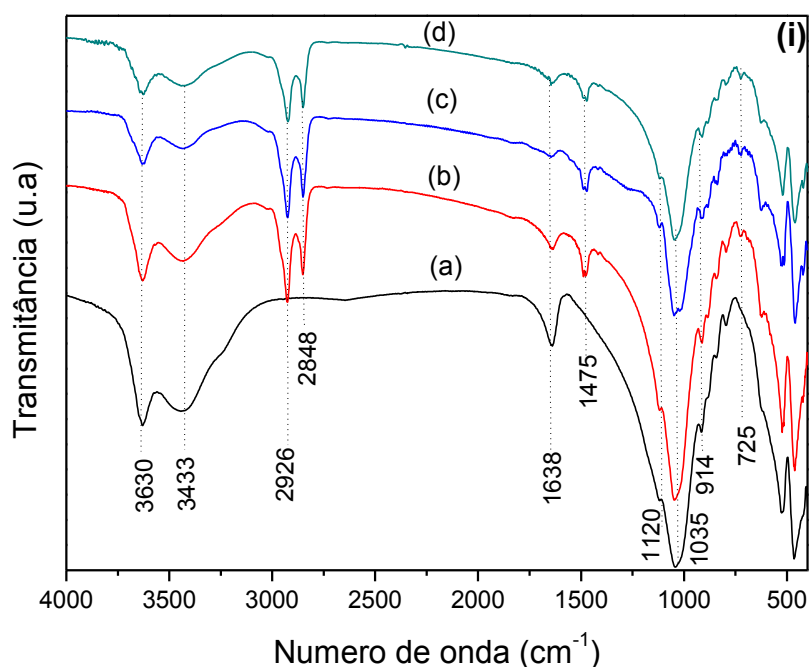
Percebe-se que à medida que se aumenta a quantidade de surfactante de 100% para 200% em cada tipo de surfactante, aumenta-se também a incorporação dos mesmos, podendo isso ser um indicativo de que a incorporação dos surfactantes não se deu apenas pelo mecanismo de troca iônica e que o surfactante pode ter sido também intercalado juntamente com o contra íon, ou seja, o ânion brometo, como reportado em alguns trabalhos na literatura (MA et al., 2011; SUN et al., 2017; SAHNOUN et al., 2018) e também incorporado na superfície da bentonita. Observa-se também uma tendência de um leve aumento da incorporação do cátion orgânico com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do mesmo, fato também observado em outros trabalhos na literatura, justificando que a montmorillonita é mais seletiva para cátions orgânicos maiores e também para os mais ramificados, sendo a variação na energia de hidratação um dos fatores que contribuem para essa seletividade (MIZUTANI et al., 1995; TEPPEN e AGGARWAL, 2007). Constatou-se pelos dados da Tabela 2.3 que a maior porcentagem de carbono e nitrogênio incorporada foi observada para o híbrido Bent-C18-200% (432 mg/g), corroborando com a literatura.

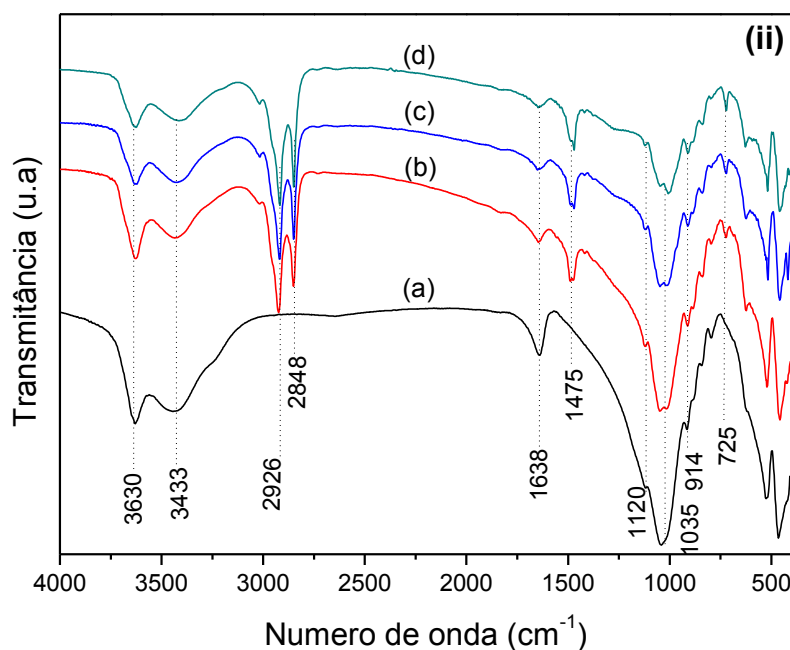
2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a bentonita bruta e para as organobentonitas.

A FTIR é uma técnica importante para indicar a incorporação das moléculas orgânicas na matriz inorgânica. Em silicatos lamelares as vibrações podem ser classificadas em suas unidades constituintes: os grupos OH, o ânion silicato, os cátions octaédricos e quando for o caso, os cátions interlamelares. Os estiramentos e as deformações de grupos OH absorvem nas regiões 3700-3500 e 950-650 cm^{-1} , respectivamente. Os modos de estiramento Si-O ocorrem em 1050-980 cm^{-1} , enquanto as bandas de deformação mais

intensas aparecem na região de 550-400 cm^{-1} . As vibrações dos grupos OH são bastante influenciadas pelos íons aos quais são coordenados, porém apresentam pouca dependência das vibrações do resto da estrutura (PETIT E MADEJOVÁ, 2013). Os espectros FTIR para a bentonita pura e para as organobentonitas sintetizadas com os surfactantes são apresentados na Figura 2.8.

Figura 2.8 Espectros de FTIR para (a) bentonita bruta e organobentonitas obtidas com (i) 100% e (ii) 200% da CTC usando os surfactantes (b) C14, (c) C16 e (d) C18.





A análise dos espectros de FTIR da bentonita precursora para as regiões anteriormente descritas possibilitou observar uma banda em aproximadamente 3630 cm^{-1} atribuída ao estiramento das unidades de OH estruturais (M-OH , $\text{M}^{n+} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+}), e uma banda em 3433 cm^{-1} relacionada às vibrações de OH devido à presença de água de hidratação e na região interlamelar (MADEJOVÁ et al., 1998; YUEHONGA et al., 2010; PETIT E MADEJOVÁ, 2013; KADIR et al., 2017).

Observa-se ainda que as bandas referentes ao estiramento das unidades OH estruturais não sofrem modificações visíveis devido às mesmas não dependerem dos surfactantes, uma vez que essas unidades são inacessíveis à região interlamelar (OUELLET-PLAMONDON et al., 2014). A deformação angular da ligação de OH de água adsorvida pode ser percebida em 1638 cm^{-1} (MADEJOVÁ et al., 1998; JOSHI et al., 2009; ALVES et al., 2017). As bandas correspondentes à estrutura do filossilicato aparecem entre 460 e 1120 cm^{-1} estando associadas ao estiramento e deformação angular das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente.

A banda de estiramento característica da ligação Si-O pode ser observada 1035 cm^{-1} (LAZORENKO et al., 2018; ZHANG, 2003), e as bandas em 460 cm^{-1} e 522 cm^{-1} são atribuídas à deformação dos grupos Si-O-Mg e Si-

O-Al (HADJLTAIEF et al., 2014; HADJLTAIEF et al., 2018). As bandas observadas em 914 e 840 cm^{-1} correspondem às vibrações Al-Al-OH e Al-Mg-OH respectivamente da camada octaédrica da bentonita e refletem o fato da substituição parcial de Al octaédrico por Mg (MADEJOVÁ et al., 1998; ALVES et al., 2017). A banda em 631 cm^{-1} está relacionada vibração dos cátions octaédricos perpendiculares (M-O-Si; M = Al^{3+} , Mg^{2+}). Não foi observado deslocamento significativo nas bandas referentes à bentonita pura após a modificação com os surfactantes, fato também observado em outros trabalhos (REN et al., 2018).

Após as modificações realizadas nas bentonitas e conseqüentemente a formação das organobentonitas, foi possível verificar o aparecimento de novas bandas em todos os híbridos sintetizados, as quais indicam a presença dos surfactantes na estrutura das bentonitas. Foi observado também que a intensidade das bandas de absorção em 3433 cm^{-1} e 1638 cm^{-1} diminuíram, o que indica que a superfície da bentonita modificada pelos surfactantes muda de hidrofílica para hidrofóbica e o teor de água presente na bentonita modificada diminuiu (REN et al., 2018). As bandas intensas que aparecem em aproximadamente 2926 e 2848 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo metilênico CH_2 respectivamente (OUELLET-PLAMONDON et al., 2014; ACISLI et al., 2017; MARTINEZ-COSTA et al., 2017; SANTOS et al., 2018).

Observa-se uma maior intensidade dessas das novas bandas para os híbridos sintetizados com 200% da CTC, o que pode ser decorrente do aumento da quantidade de surfactantes incorporado nos mesmos (XI et al., 2005; OUELLET-PLAMONDON et al., 2014), corroborando com os resultados observados na análise elementar de CHN. Segundo Xi et al., (2005), apenas quando as cadeias dos surfactantes estão em conformações altamente ordenadas na região interlamelar da argila é que essas bandas aparecem de forma estreita e, de acordo com os mesmos, a banda de estiramento assimétrico é mais sensível à modificação dessa organização, podendo a mesma sofrer variação, porém essa variação não foi observada nesse trabalho, sugerindo que apesar da variação da concentração de surfactante e o uso de diferentes surfactantes, as cadeias se mantiveram organizadas na região

interlamelar da bentonita, uma vez que em todos os híbridos as referidas bandas se mantiveram intensas e estreitas.

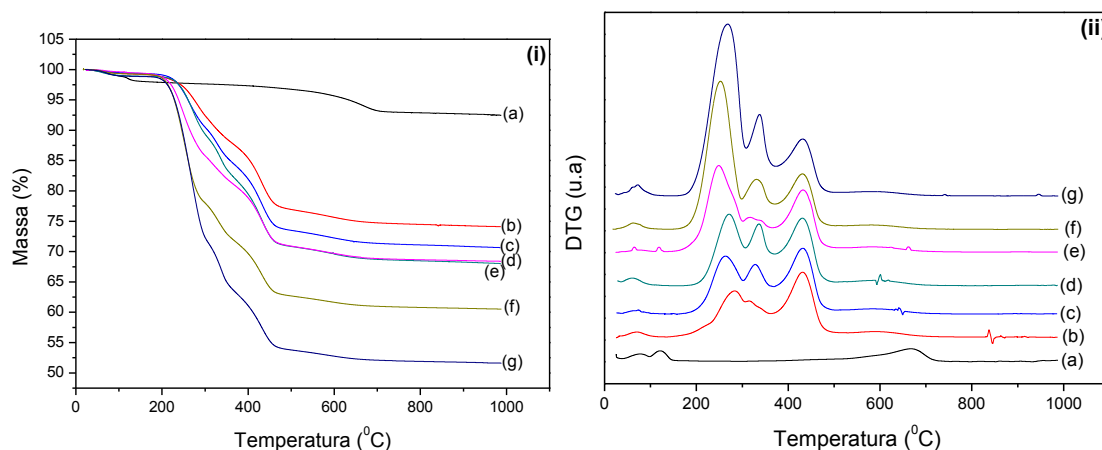
São observadas também novas bandas em aproximadamente 1475 cm^{-1} e 725 cm^{-1} as quais são atribuídas à deformação angular dos grupos CH_3 e deformação CH_2 , respectivamente (OUELLET-PLAMONDON et al., 2014; MARTINEZ-COSTA et al., 2017; LAZORENKO et al., 2018; SANTOS et al., 2018). Logo, os resultados apresentados na Figura 2.8 corroboram com os apresentados nos padrões de DRX e na análise elementar de CHN, evidenciando a incorporação dos surfactantes na estrutura da bentonita.

2.4.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas fornecem informações importantes, uma vez que, o comportamento das mesmas tende a variar de acordo com as modificações realizadas nas bentonitas e assim, apresentando diferentes etapas de perda de massa, as quais podem indicar ou não a organofilização das mesmas.

Observa-se na Figura 2.9 e na Tabela 2.4 que a porcentagem de perda de massa na bentonita antes da organofuncionalização é bem menor que após a mesma, indicando a eficiência da incorporação dos surfactantes na sua estrutura. É possível também constatar que à medida que se aumenta o tamanho da cadeia do surfactante, há um aumento na perda de massa. Comportamento semelhante é observado quando se aumenta a concentração de surfactante de 100% para 200% da CTC, sendo assim a organobentonita que apresentou maior perda de massa foi a Bent-C18-200%, resultados que vão ao encontro com os apresentados na análise elementar de CHN na Tabela 2.3 e assim evidenciam a efetiva formação das organobentonitas.

Figura 2.9 Curvas termogravimétricas - TG (i) e suas derivadas – DTG (ii) para (a) Bent e as organobentonitas (b) Bent-C14-100%, (c) Bent-C16-100%, (d) Bent-C18-100%, (e) Bent-C14-200%, (f) Bent-C16-200%, (g) Bent-C18-200%.



A primeira etapa de perda de massa observada na bentonita bruta e em todos os híbridos pode ser atribuída à desidratação da água adsorvida na superfície da bentonita bem como a água de hidratação de cátions interlamelares, no caso da bentonita pura a segunda etapa também pode ser atribuída ao mesmo motivo, geralmente ocorrendo entre a temperatura ambiente até aproximadamente 110 °C (PARK et al., 2011; MA et al., 2015; SANTOS et al., 2018). Observa-se que a perda de massa relacionada com a água é menos pronunciada nas bentonitas organofilizadas quando comparadas com a bentonita pura, uma vez que, a incorporação dos surfactantes diminui o caráter hidrofílico da bentonita, conforme já reportado na literatura (MOSLEMIZADEH et al., 2016; SANTOS et al., 2018).

A segunda, terceira e quarta etapas de perda de massa observadas nas organobentonitas são eventos atribuídos à decomposição do surfactante e corroboram com alguns trabalhos da literatura (PARK et al., 2011; ZHU et al., 2012; TALEB et al., 2018). No trabalho de Ma et al (2015), foi observado um pico na DTG em temperatura de aproximadamente 306 °C o qual foi atribuído à saída do surfactante. Comportamento semelhante também foi observado neste trabalho (em relação ao segundo evento de perda de massa), porém não se observa apenas uma etapa de perda relacionada ao surfactante, o que pode

ser indicativo de que os surfactantes podem ter interagido com as camadas da bentonita.

De acordo com a literatura, quando se aumenta a quantidade de surfactante no híbrido, a tendência é surgirem novas etapas de perda de massa atribuídas ao mesmo, devido o aumento da concentração de surfactante propiciar interação entre o surfactante e as lamelas do argilomineral, podendo ocorrer, por exemplo, interações por forças de Van der Waals (TEPPEN e AGGARWAL, 2007; PARK et al., 2011). Logo, em ambos os casos haverá a necessidade de maior quantidade de energia para liberar a parte que está interagindo com as lamelas, surgindo novas etapas de perda de massa em intervalos de temperatura mais elevados.

Park et al. (2011) observaram em seu trabalho que quando eram incorporadas pequenas quantidades de surfactante na região interlamelar da bentonita (25% e 50% da CTC) surgia apenas uma etapa de perda de massa referente ao mesmo, no entanto, quando aumentava-se a quantidade (100% e 200% da CTC) surgiam novas etapas de perda, semelhante às observadas no presente trabalho, em que essas novas perdas foram atribuídas as já citadas interações com as lamelas da bentonita. Diferentes etapas de perda de massa atribuídas aos surfactantes também são justificadas na literatura como dependente da região em que o surfactante está presente, como por exemplo, adsorvido na superfície da bentonita ou incorporado na região interlamelar (TALEB et al., 2018).

A última etapa de perda de massa observada nos híbridos como também na bentonita bruta, pode ser atribuída à desidroxilação da estrutura da camada da bentonita (MA et al., 2015; SANTOS et al., 2018).

Tabela 2.4 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos híbridos sintetizados.

Híbridos	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
Bent	I	32 – 98	1,1	7,3
	II	98 – 287	1,2	
	III	287 – 853	5,0	
Bent-C14-100%	I	25 – 128	0,7	25,5
	II	128 – 305	7,3	
	III	305 – 362	4,1	
	IV	362 – 526	11,4	
	V	526 – 742	2,0	
Bent-C16-100%	I	37 – 132	0,7	27,0
	II	132 – 304	9,3	
	III	304 – 370	6,0	
	IV	370 – 528	9,0	
	V	528 – 797	2,0	
Bent-C18-100%	I	37 – 141	1,0	31,5
	II	141 – 306	11,0	
	III	306 – 371	7,0	
	IV	371 – 503	11,0	
	V	503 – 783	1,5	
Bent-C14-200%	I	23 – 109	0,4	31,4
	II	109 – 132	0,2	
	III	132 – 301	13,7	
	IV	301 – 366	4,7	
	V	366 – 520	10,3	
	VI	520 – 824	2,1	
Bent-C16-200%	I	22 – 136	0,7	39,3
	II	136 – 298	21,3	
	III	298 – 371	6,5	
	IV	371 – 500	8,8	

	V	500 – 763	2,0	
Bent-C18-200%	I	29 – 141	0,2	47,2
	II	141 – 309	27,6	
	III	309 – 374	8,5	
	IV	374 – 509	9,0	
	V	509 – 794	1,9	

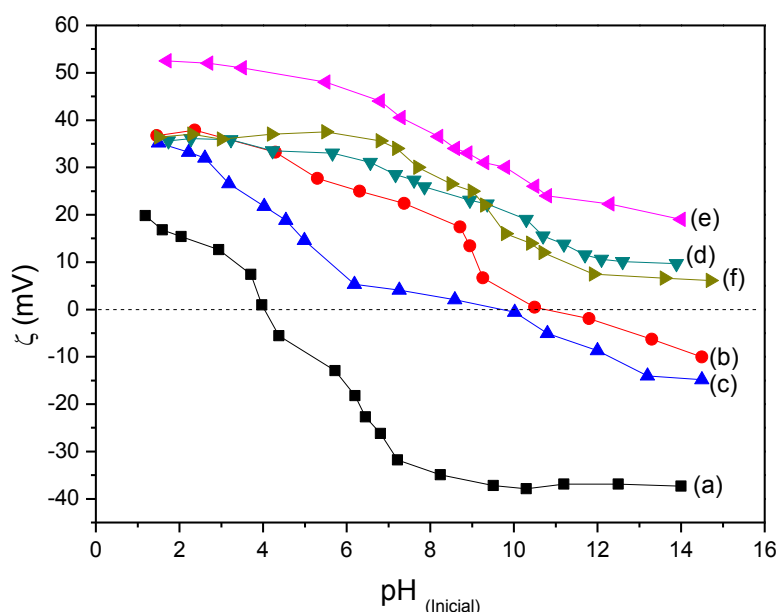
Observa-se na Tabela 2.4 que a perda de massa total na bentonita bruta foi de 7,3% e após a incorporação dos surfactantes todas as organobentonitas apresentaram perdas totais bastante superiores.

2.4.5 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é o pH no qual a quantidade de cargas positivas e negativas do material se iguala e como consequência a carga total é igual a zero (McCAFFERTY, 2010). Normalmente é usado para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas de uma superfície e geralmente a adsorção de corantes aniônicos é favorecida em valores de pH menores que o valor do PCZ (YAGUB et al., 2014).

Devido às substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} na camada octaédrica e de Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica a carga da superfície da montmorillonita sódica é sempre negativa em meio aquoso e independente do valor de pH (SWARTZEN-ALLEN & MATIJEVIC, 1974). Porém a incorporação de surfactantes na região interlamelar da bentonita pode ocasionar modificações na carga superficial da mesma, passando de negativa para parcialmente ou totalmente positiva. A Figura 2.10 apresenta o estudo das medidas do ponto de carga zero para as organobentonitas utilizadas.

Figura 2.10 Medidas de potencial zeta (ζ) medido para as organobentonitas (a) Bent-C14-100%, (b) Bent-C16-100%, (c) Bent-C18-100%, (d) Bent-C14-200%, (e) Bent-C16-200% e (f) Bent-C18-200%.



É possível observar na Figura 2.10 que com a incorporação dos surfactantes com concentração igual a 100% da CTC os híbridos passaram a apresentar ponto de carga zero de aproximadamente 4,0 para o híbrido Bent-C14-100% e de aproximadamente 10,0 para os híbridos Bent-C16-100% e Bent-C18-100%, ou seja, em solução que apresenta pH abaixo desse valor a superfície do híbrido se apresenta positiva (diferentemente da bentonita bruta), favorecendo assim a adsorção de espécies aniônicas.

Quando a incorporação foi aumentada para uma concentração de 200% da CTC as organobentonitas não apresentaram ponto de carga zero em nenhum dos valores de pH estudados, ou seja, a superfície das organobentonitas se apresentou positiva em toda a faixa de pH, indicando assim que todos os valores de pH podem ser favoráveis à adsorção do corante aniônico.

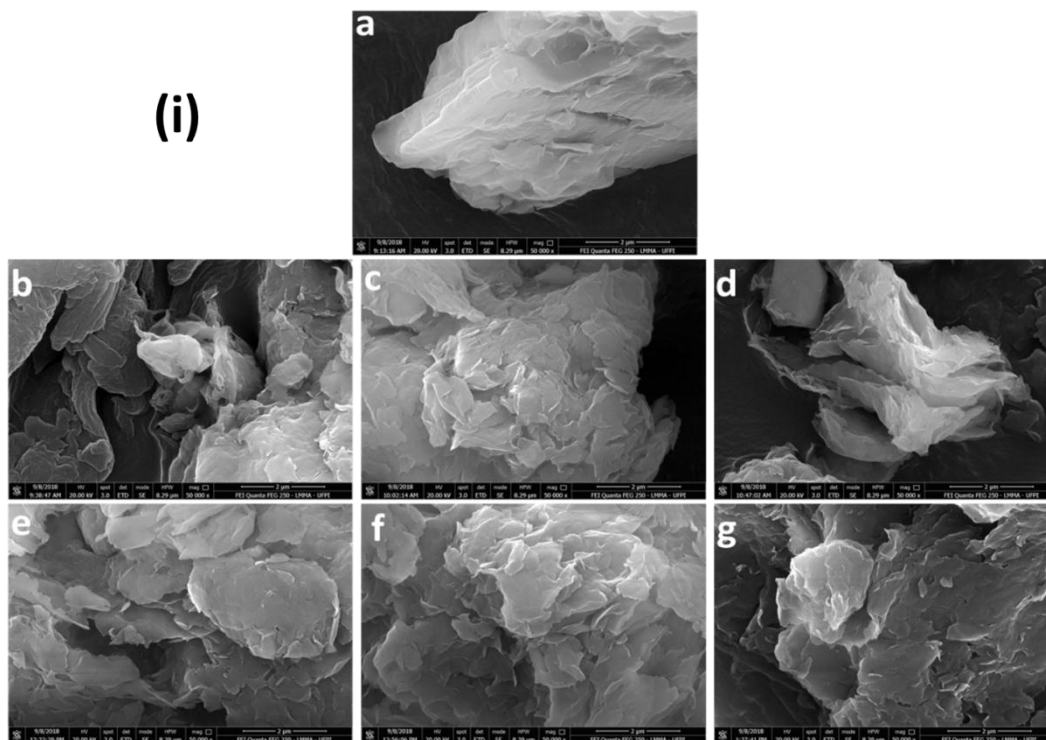
Esses resultados estão de acordo com alguns trabalhos apresentados na literatura, os quais relatam que à medida que se aumenta a concentração de surfactante no sólido, ele pode ir adquirindo uma superfície cada vez mais positiva (MA et al., 2011; TUNÇ et al., 2012). Possivelmente, foi o que ocorreu no presente trabalho, devido à incorporação de surfactante em uma concentração de 100% a organobentonita apresentou superfície positiva em

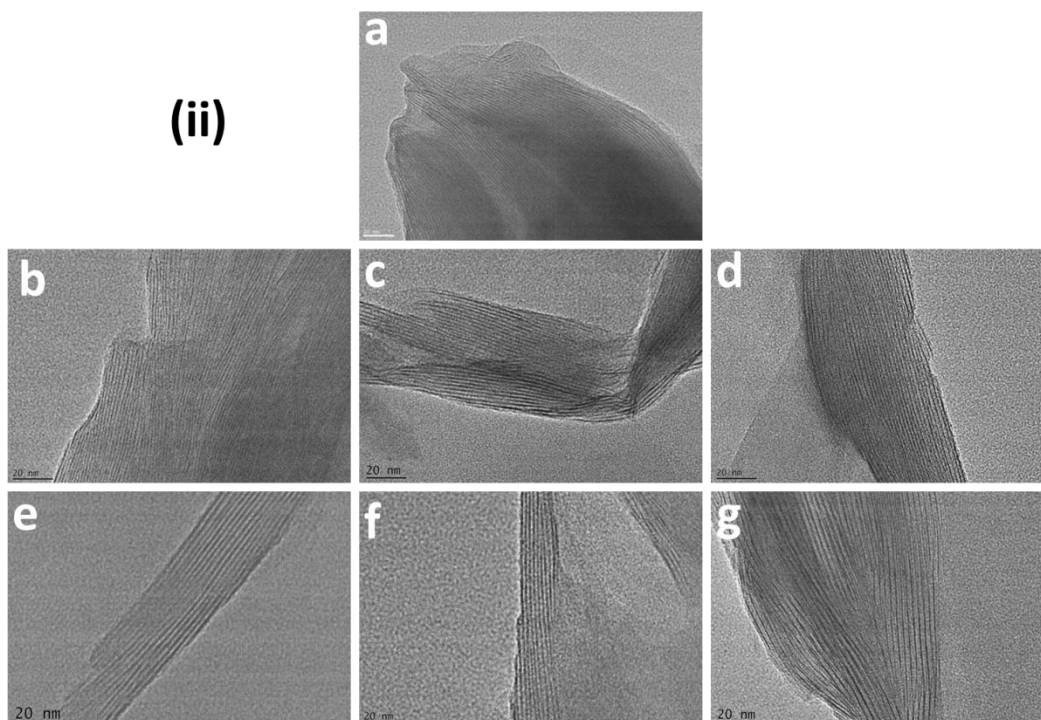
uma faixa de pH, quando se aumentou a concentração de surfactante para 200% da CTC, aumentou-se também a faixa de pH em que a superfície da organobentonita se apresenta positiva. Esse fato também pode indicar que parte do surfactante pode ter sido incorporada na superfície da bentonita.

2.4.6 Microscopias

O objetivo da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi observar se houve modificação na morfologia da bentonita bruta quando comparada com a superfície das organobentonitas formadas após a incorporação de diferentes surfactantes em diferentes concentrações e observar se a estrutura em camadas da bentonita foi mantida após essa modificação. A Figura 2.11 apresenta as MEV e MET para a bentonita bruta e para organobentonitas sintetizadas com surfactantes.

Figura 2.11 Microscopias (i) MEV e (ii) MET para (a) bentonita bruta e para os híbridos (b) Bent-C14-100%, (c), Bent-C16-100%, (d) Bent-C18-100%, (e) Bent-C14-200%, (f) Bent-C16-200% e (g) Bent-C18-200%.





Observa-se na Figura 2.11 que a morfologia da superfície da bentonita bruta apresenta aparência mais lisa e menos rugosa quando comparada com a morfologia da superfície das organobentonitas, nos quais se observa uma morfologia com um aspecto bastante heterogêneo e com aparência mais irregular e escamada. Essa modificação da morfologia da superfície das organobentonitas pode ser consequência do caráter hidrofóbico da superfície adquirido após a incorporação dos surfactantes (SUN et al., 2017; SANTOS et al., 2018).

As imagens de MET mostram que as organobentonitas formadas mantiveram a estrutura da bentonita sódica e não apresentam fases esfoliadas, ou seja, a estrutura em camadas foi mantida. Os espaçamentos interplanares medidos foram de 1,27 nm, 1,82 nm, 1,92 nm, 2,05 nm, 1,82 nm, 1,94 nm e 2,17 nm para Bent, Bent-C14-100%, Bent-C16-100%, Bent-C18-100%, Bent-C14-200%, Bent-C16-200% e Bent-C18-200%, respectivamente. Esses valores estão em consonância com os observados nos padrões de DRX apresentados na Figura 2.7.

2.4.7 Conformação dos surfactantes nos híbridos

Os surfactantes incorporados na região interlamelar de bentonitas podem se organizar em diversas conformações, podendo ser influenciada por vários fatores, como por exemplo, tipo de surfactante, método de síntese, quantidade de surfactante incorporado, CTC da bentonita, entre outros. A conformação e estrutura de alquilamônio em superfícies de silicatos lamelares foi inicialmente estudado por Lagaly et al. (1970; 1971) e ao longo do tempo a literatura vem mostrando que diferentes tipos de conformações são possíveis, como por exemplo, os tipos monocamada, bicamada, tricamada, parafina, entre outros (FU e HEINZ 2010; HEINZ, 2011; WANG et al., 2017). Geralmente o tipo de conformação pode ser analisado pelos valores de espaçamento basal obtidos após a incorporação do surfactante.

De acordo com Fu e Heinz (2010), as bentonitas com valores de CTC semelhantes à utilizada nesse trabalho e modificadas com os mesmos tipos de surfactante apresentaram valores de espaçamento basal bem próximos aos obtidos neste trabalho para as híbridos sintetizados com 100% da CTC. No trabalho citado, Fu e Heinz se referem à montmorillonita com 91 cmol(+)/kg como de baixa CTC e apresentam valores de espaçamento basal utilizando surfactantes com vários tamanhos de cadeias carbônicas, sendo que para C14, C16 e C18 os valores são 1,85 nm, 1,87 nm e 1,90 nm respectivamente.

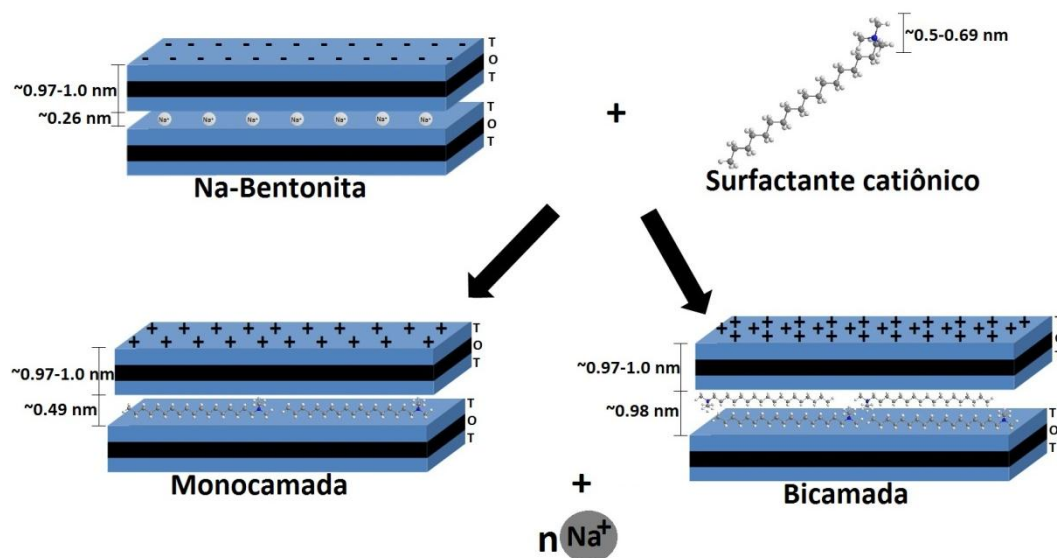
Heinz (2011) apresenta e discute diferentes trabalhos que indicam uma conformação em bicamadas para surfactantes do tipo aqui utilizados (C14, C16 e C18) e que levaram a um aumento de espaçamento basal semelhante aos apresentados neste trabalho, fato observado em outros trabalhos (PARK et al., 2011; SUN et al., 2013; ACISLI et al., 2017; TANGARAJ et al., 2017). Daoudi et al (2013), apresentou em seu trabalho cálculos teóricos que também demonstraram que a conformação para o surfactante C18 incorporado na região interlamelar da montmorillonita e com espaçamento basal semelhante ao observado nesse trabalho é do tipo bicamada.

No presente trabalho o híbrido Bent-C18-100% apresentou um valor de espaçamento basal de 1,98 nm. Quando se subtrai desse valor a espessura da camada da montmorillonita que de acordo com a literatura é de aproximadamente 0,97 a 1,0 nm (DAOUDI et al.; 2013; ZHU et al., 2015; PARK

et al., 2017; BEE et al., 2018), obtém-se o valor da espessura ocupado pelo surfactante, que seria de 0,98 nm. Este valor indica a conformação em bicamada proposta, uma vez que, se considerarmos uma conformação em monocamada nas mesmas condições, esse valor do espaço interlamelar seria a metade (0,49 nm), aproximando-se ao valor proposto na literatura para a espessura da ponta hidrofílica do surfactante (0,51 a 0,67 nm) (DAOUDI et al.; 2013; PARK et al., 2017; TALEB et al., 2018). Logo, essa análise corrobora com o indício de que a conformação dos surfactantes obtida neste trabalho é em bicamada, ou seja, duas moléculas de surfactante são confinadas paralelamente à superfície basal da montmorillonita, com as pontas hidrofílicas opostas entre si.

Com a incorporação dos surfactantes espera-se também uma modificação na carga superficial da bentonita, passando de negativa para positiva, a qual foi confirmada mediante a análise de PCZ (item 2.4.5). Uma proposta para a conformação do surfactante na região interlamelar da bentonita e a modificação ocorrida na carga superficial da mesma formando a organobentonita é apresentada na Figura 2.12.

Figura 2.12 Ilustração esquemática da conformação dos surfactantes na região interlamelar da bentonita.



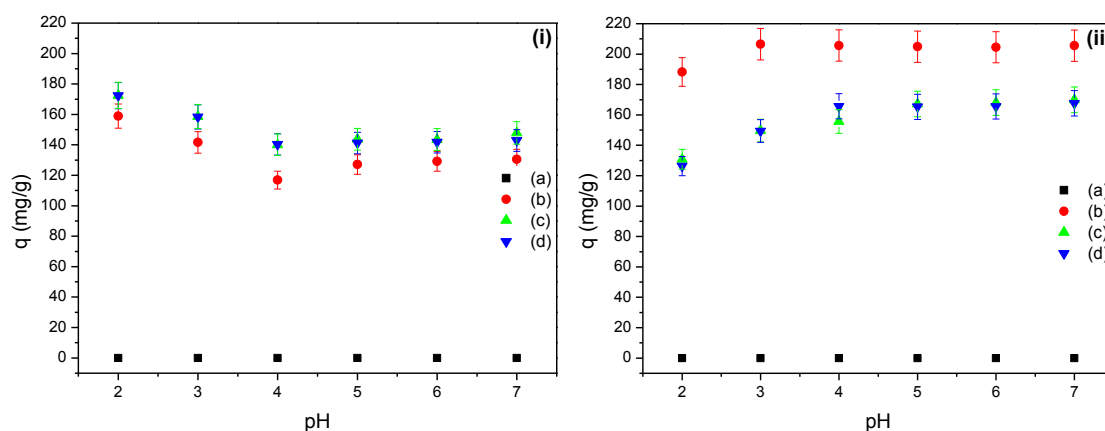
Fonte: Próprio autor

2.4.8 Ensaios de Adsorção

2.4.8.1 Efeito do pH

Está bem descrito na literatura que o pH tem importante influência no processo de adsorção de uma determinada espécie, em função da variação de cargas entre a espécie adsorvida e a superfície do adsorvente, ou seja, a capacidade de adsorção de um adsorvente tende a depender do pH do meio (ELMOUBARKI et al., 2015; FOURNIER et al., 2016). Os resultados do efeito do pH na adsorção são apresentados na Figura 2.13.

Figura 2.13 Influência do pH na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN para (a) bentonita pura e para organobentonitas modificadas com (i) 100% da CTC e (ii) 200% da CTC com os surfactantes (b) C14, (c) C16 e (d) C18. Condições: temperatura ambiente, 50 mg do adsorvente e solução de corante com concentração de 500 mg/L sob agitação constante a 200 rpm por 24 horas.



Observa-se na Figura 2.13 que o pH apresentou influência significativa na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN pelas organobentonitas sintetizados com 100% da CTC, percebendo-se que o valor que mais favoreceu o processo de adsorção foi pH 2,0, podendo ser justificado pelo fato dos sólidos alcançarem uma carga superficial positiva máxima neste valor de pH. Esses resultados para as organobentonitas com 100% da CTC corroboram com os resultados obtidos na análise de PCZ, nos quais foi observado que as

organobentonitas apresentaram superfície positiva em valores de pH menores que 4,0. Vale salientar que nos demais valores de pH todas as organobentonitas apresentaram bons valores de adsorção, sendo superiores a 100 mg/g em todos os casos.

O sólido Bent-C14-100%, apresentou uma adsorção de aproximadamente 160 mg/g, enquanto os sólidos Bent-C16-100% e Bent-C18-100% apresentaram praticamente o mesmo valor de adsorção máxima de aproximadamente 173 mg/g. Para o sólido Bent-C14-100% a porcentagem máxima de remoção foi 86% e a mínima de 59%, Bent-C16-100% a máxima foi de 94% e a mínima 71%, Bent-C18-100% a máxima foi de 93% e mínima de 70%. A literatura relata resultados em que menores valores de pH apresentaram melhores adsorções (MA et al., 2011; OZCAN et al., 2007).

Analizando as organobentonitas sintetizadas com 200% da CTC observou-se um comportamento diferente, no qual em praticamente toda a faixa de pH estudada, a capacidade de adsorção se manteve com valores bem aproximados, semelhante ao que foi observado por Yan et al. (2015). Esses resultados também corroboram com a análise de PCZ, uma vez que, as organobentonitas sintetizadas com 200% da CTC apresentaram superfície positiva em toda a faixa de pH. Possivelmente a atração eletrostática nesse caso é um fator primordial em termos de controle da afinidade entre o corante e as organobentonitas, ao mesmo tempo, os surfactantes carregados positivamente também são um fator importante para determinar o mecanismo de adsorção (ZHANG et al., 2016).

O valor máximo de adsorção para esses sólidos foi observado para Bent-C14-200% que adsorveu valores próximos a 206 mg/g para os valores de pH de 3,0 a 7,0 e valor mínimo em pH= 2,0 de 188,26 mg/g. Os sólidos Bent-C16-200% e Bent-C18-200% apresentaram praticamente o mesmo comportamento e mesmos valores de adsorção máxima entre eles, aproximadamente 169 mg/g.

Para o sólido Bent-C14-200% em todos os valores de pH a porcentagem de adsorção foi superior a 99%, para Bent-C16-200% o máximo foi 82% e o mínimo 62% e para Bent-C18-200% o máximo foi 78% e o mínimo 66%. Esse melhor resultado apresentado pelo híbrido Bent-C14-200% pode ser atribuído ao empacotamento de baixa densidade apresentado pelo mesmo quando

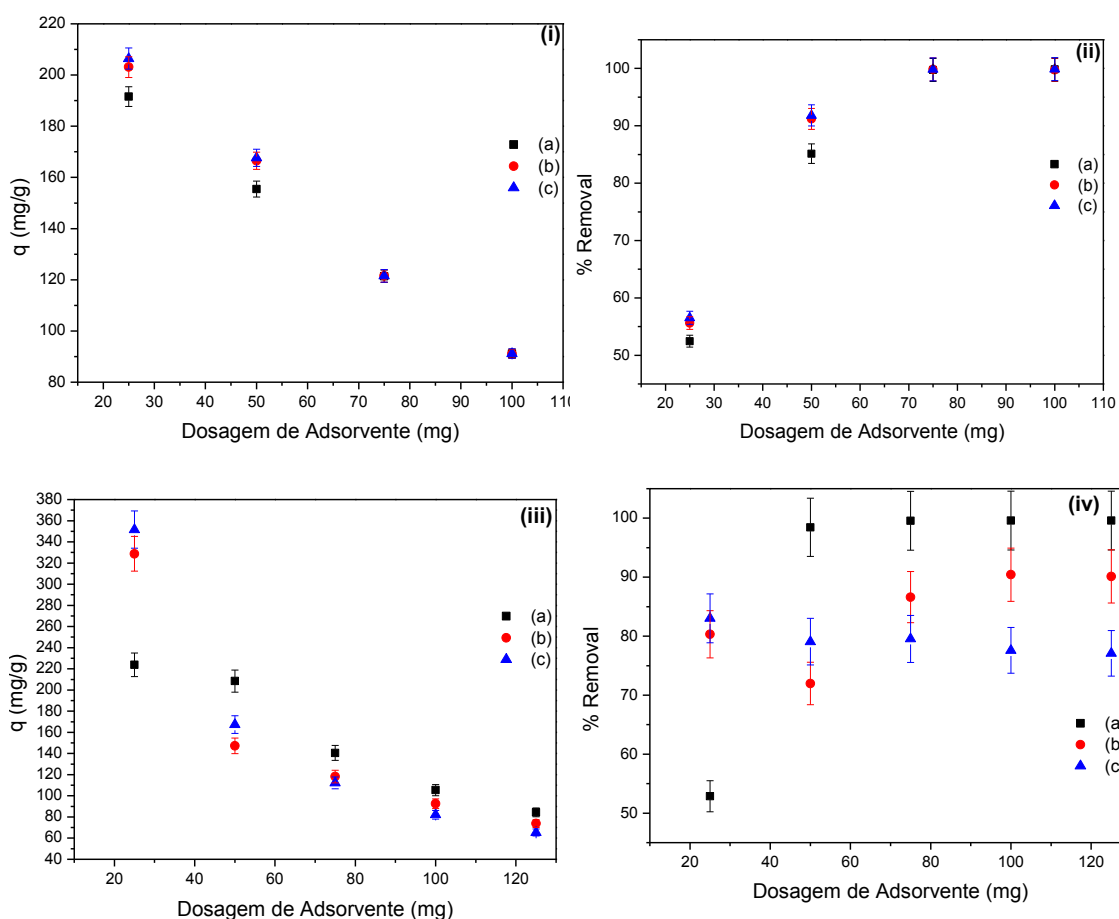
comparado com os híbridos Bent-C16-200% e Bent-C18-200% incorporados na bentonita, os quais apresentam empacotamento de alta densidade (HEINZ, 2011). Sendo assim, haverá menor impedimento estérico para a adsorção das moléculas do corante e conseqüentemente maior adsorção das mesmas (REN et al., 2018).

O pH das águas residuais naturais geralmente está na faixa de pH de 6,0-9,0 (YAN et al., 2015), portanto os híbridos sintetizados com 200% da CTC apresentam a vantagem de não ser necessário o ajuste do pH da solução, uma vez que a solução de corante utilizado apresenta pH de aproximadamente 6,5 e também tendo em vista aplicações práticas. Determinado a faixa de pH ideal para o processo de adsorção em cada tipo de organobentonita, esses valores foram aplicados para os demais estudos.

2.4.8.2 Efeito da dosagem do adsorvente

Para se determinar uma dosagem mínima de adsorvente viável e eficaz, muitos trabalhos investigaram a eficiência de várias doses de adsorventes na remoção de corantes aniônicos e catiônicos (ANIRUDHAN et al., 2015; YAN et al., 2015). O efeito da dosagem de adsorvente dá uma ideia da capacidade de um adsorvente na adsorção de um determinado corante, de maneira a se utilizar a menor quantidade de adsorvente necessário para determinadas condições experimentais e assim ter benefícios do ponto de vista econômico (YAGUB et al., 2014). A Figura 2.14 apresenta as isotermas de massa para as organobentonitas sintetizadas.

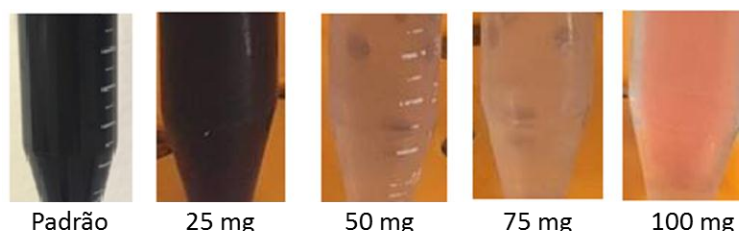
Figura 2.14 Isotermas de massa para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN para os bentonitas modificadas com surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18 com 100% da CTC, (i) adsorção e (ii) porcentagem de remoção (ii) e 200% da CTC, (iii) adsorção e (iv) porcentagem de remoção (iv). Condições: temperatura ambiente, concentração do corante 500 mg/L e no valor de pH de adsorção máxima anteriormente verificado para cada híbrido.



Percebe-se na Figura 2.14 que o equilíbrio da dosagem de adsorvente para todas as organobentonitas sintetizadas com 100% da CTC foi atingido a 75 mg. Nessa dosagem, a porcentagem de remoção do corante foi de praticamente 100% para todos os híbridos utilizados. Acima dessa dosagem a porcentagem de remoção se mantém constante, pois o equilíbrio para as condições utilizadas foi estabelecido. Vale salientar que de acordo com a Equação 2.1, quanto maior a dosagem de adsorvente, menor será o valor de q , como pode ser constatado na Figura 2.14, porém a porcentagem de remoção geralmente aumenta com o aumento da dosagem até que o equilíbrio seja atingido, como já mencionado anteriormente.

Observa-se o mesmo comportamento para as organobentonitas sintetizadas com 200% da CTC, com exceção do Bent-C16-200%, que atingiu o equilíbrio em uma dosagem de adsorvente de 100 mg e não 75 mg como os demais. Percebe-se também que da mesma forma que se foi observado na isoterma de pH, o sólido Bent-C14-200% foi o que apresentou a maior porcentagem de remoção do corante. Na Figura 2.15 é possível se observar as imagens da solução do corante com concentração inicial de 500 mg/L (padrão) e das soluções após o processo de adsorção com cada dosagem aplicada da organobentonita Bent-C14-200%.

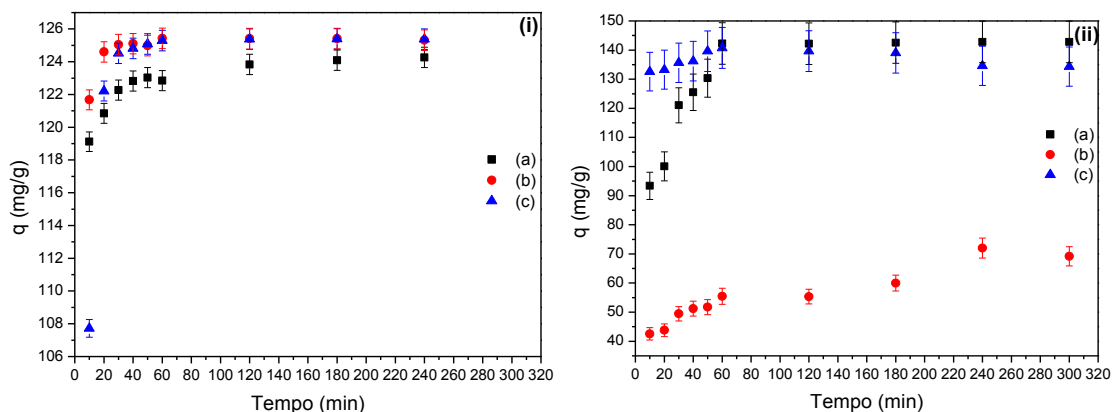
Figura 2.15 Imagens da solução do corante após a adsorção com cada dosagem da organobentonita Bent-C14-200%.



2.4.8.3 Efeito do tempo e cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção de um corante aniônico ou catiônico em um determinado adsorvente é um pré-requisito importante para se escolher as melhores condições de operação para o processo quando o mesmo for aplicado em grande escala, podendo essa cinética ser analisada por meio de diferentes modelos cinéticos (YAGUB et al., 2014). Sendo assim, foi estudado o efeito do tempo de contato na superfície dos sólidos de bentonita com surfactantes utilizando-se uma solução de azul de remazol RN, obtendo-se os perfis apresentados na Figura 2.16. Posteriormente, os dados experimentais obtidos na adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN E SVENSKA, 1898), pseudo-segunda ordem (HO E MCKAY, 1999) e Elovich (VAGHETTI et al., 2008), conforme descrito nas Equações 2.2 a 2.4.

Figura 2.16 Isotermas de tempo para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN para as bentonitas modificadas com (i) 100% da CTC e (ii) 200% da CTC utilizando os surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18. Condições: temperatura ambiente, concentração do corante 500 mg/L, pH e dosagem de adsorvente pré-estabelecidas anteriormente para cada híbrido.

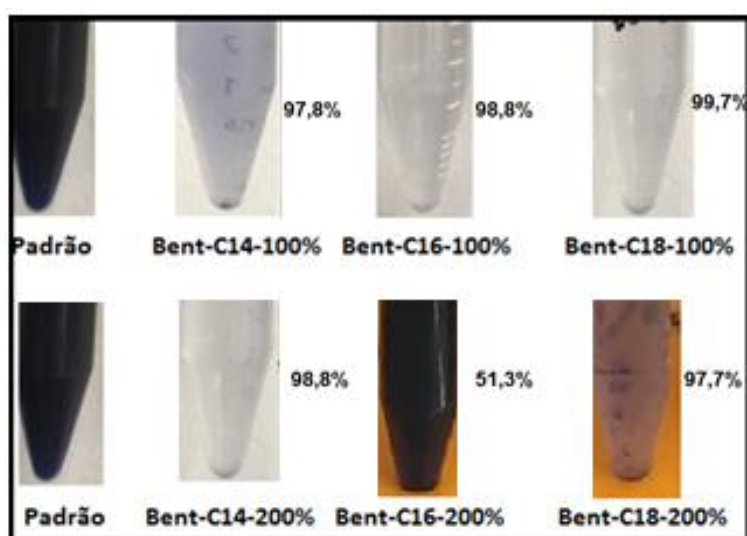


Observa-se que a Figura 2.16 corrobora com a literatura no sentido que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros minutos de contato com o adsorvente, verificando-se que em 20 minutos todos as organobentonitas sintetizadas com 100% da CTC adsorveram mais de 100 mg/g, atingindo mais de 95% de remoção do corante para todos os híbridos. O comportamento desses sólidos em relação ao tempo de adsorção foi semelhante, onde em 60 minutos praticamente todos já atingem o equilíbrio, apresentando uma adsorção de aproximadamente 123 mg/g, 125 mg/g e 125 mg/g para Bent-C14-100%, Bent-C16-100% e Bent-C18-100% respectivamente.

O comportamento das organobentonitas sintetizados com 200% da CTC não seguiu a mesma tendência de semelhança observado nas organobentonitas com 100% da CTC, apresentando adsorção de aproximadamente 142 mg/g para o Bent-C14-200%, 72 mg/g para o Bent-C16-200% e 140 mg/g para o Bent-C18-200%. No equilíbrio o híbrido Bent-C16-200% apresentou valor de adsorção bem menor quando comparado aos demais, porém vale salientar que o efeito do tempo para esse sólido foi realizado com a massa de 100 mg do mesmo, enquanto que para os demais sólidos foi utilizado massa de 75 mg, o que confere um valor de q (mg/g) menor. Esse sólido não conseguiu remover significativamente a cor da solução de corante quando em comparação aos outros, apresentando também cinética

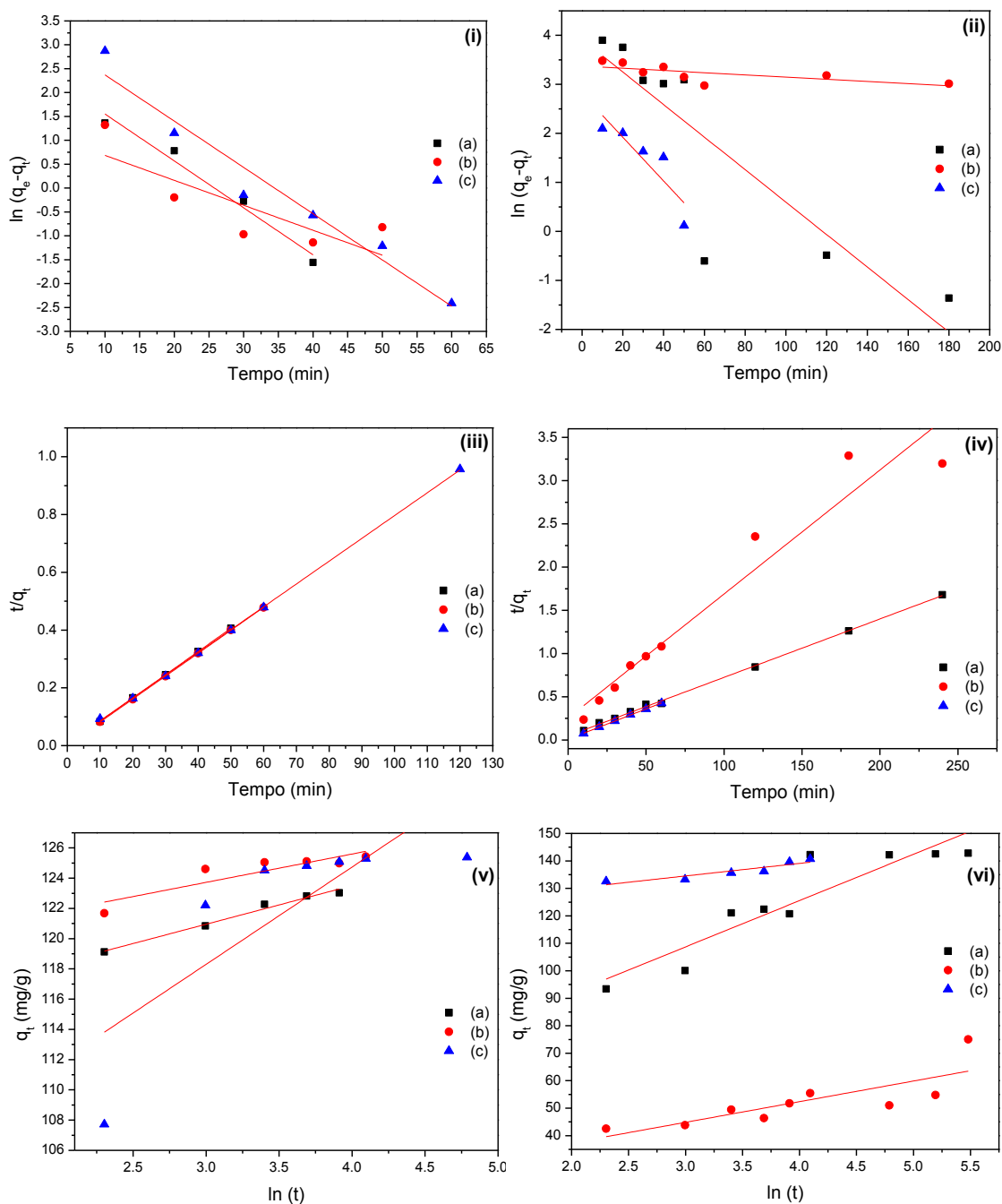
de adsorção bem mais lenta, atingindo o equilíbrio no tempo de 240 minutos, enquanto para os híbridos Bent-C14-200% e Bent-C18-200% o equilíbrio foi atingido em 60 minutos. A Figura 2.17 apresenta as imagens das soluções padrão do corante azul de remazol RN com concentração de 500 mg/L e das soluções remanescentes após o processo de adsorção no tempo de 60 minutos.

Figura 2.17 Imagens da solução padrão do corante azul de remazol RN e das soluções remanescentes após o efeito do tempo de contato com cada híbrido em 60 minutos.



Os dados experimentais obtidos da adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os resultados dos dados experimentais aplicados aos modelos propostos são apresentados na Figura 2.18.

Figura 2.18 Ajustes lineares dos dados experimentais de adsorção aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem para as organobentonitas com (i) 100% e (ii) 200% da CTC; pseudo-segunda ordem para os híbridos com (iii) 100% e (iv) 200% da CTC; modelo de Elovich para os híbridos com (v) 100% e (vi) 200% da CTC utilizando os surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18.



Percebe-se que os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem para todos os híbridos, conforme os valores apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2. 5 Parâmetros cinéticos obtidos das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich em arranjo linear para adsorção do corante azul de remazol RN nos sólidos de bentonitas com surfactantes a temperatura ambiente e concentração do corante de 500 mg/L.

Pseudo primeira ordem				
Híbridos	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, \text{teo}}$ (mg g ⁻¹)	K_1 10 ⁻² (min ⁻¹)	R^2
Bent-C14-100%	123,0	12,6	9,82	0,9619
Bent-C16-100%	125,4	3,3	5,22	0,5684
Bent-C18-100%	125,4	28,2	9,69	0,9461
Bent-C14-200%	142,8	49,9	3,00	0,7148
Bent-C16-200%	75,1	29,2	0,20	0,3908
Bent-C18-200%	140,7	16,6	4,40	0,7092
Pseudo segunda ordem				
Híbridos	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{teo}}$ (mg/g)	K_2 10 ⁻² (g/mg,min)	R^2
Bent-C14-100%	123,0	124,2	1,68	0,9999
Bent-C16-100%	125,4	125,9	2,87	0,9999
Bent-C18-100%	125,4	126,8	0,91	0,9998
Bent-C14-200%	142,8	166,7	0,07	0,9998
Bent-C16-200%	75,1	71,4	0,07	0,9345
Bent-C18-200%	140,7	142,8	0,54	0,9992
Elovich				
Híbridos	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	A (mg/g,min)	β (g mg ⁻¹)	R^2
Bent-C14-100%	123,0	4,76x10 ¹⁹	0,39	0,9785
Bent-C16-100%	125,4	4,11x10 ²⁷	0,53	0,7447
Bent-C18-100%	125,4	3,11x10 ⁷	0,16	0,5649
Bent-C14-200%	142,8	532,03	0,06	0,8248
Bent-C16-200%	75,1	146,46	0,13	0,5999
Bent-C18-200%	140,7	1,31x10 ¹²	0,21	0,8129

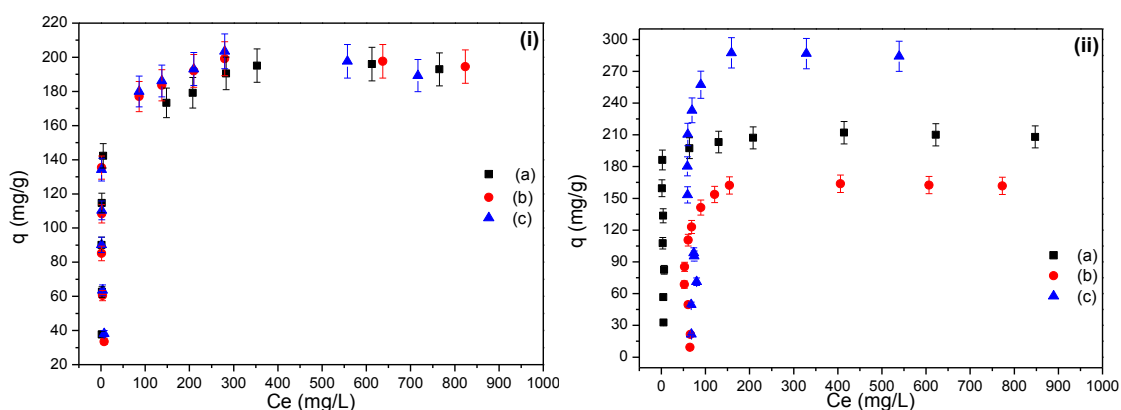
Observa-se que os valores de R^2 se apresentaram próximos da unidade e que os valores de q experimental (q_{exp}) se mostraram mais próximos aos

valores do q teórico (q_{teo}) para esse ajuste. O ajuste neste modelo indica que a taxa de adsorção é controlada pelo processo de quimissorção, que envolve forças entre moléculas de corante e superfície do adsorvente (FOO et al., 2012; SILVA, 2016).

2.4.8.4 Efeito da concentração inicial do corante

A literatura relata que em processos de adsorção de corantes há uma tendência de aumento da adsorção com o aumento da concentração inicial do mesmo, até que seja atingida a saturação (MAKHOUKHI et al., 2015; NGULUBE et al., 2017). As isotermas de equilíbrio para o corante azul de remazol RN foram obtidas fixando o pH, massa de adsorvente e tempo pré-estabelecidos para cada híbrido e são apresentadas na Figura 2.19.

Figura 2.19 Efeito da concentração inicial sobre a capacidade de adsorção de azul de remazol RN para os sólidos de bentonitas modificadas com surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18 com (i) 100% da CTC e (ii) 200% da CTC.

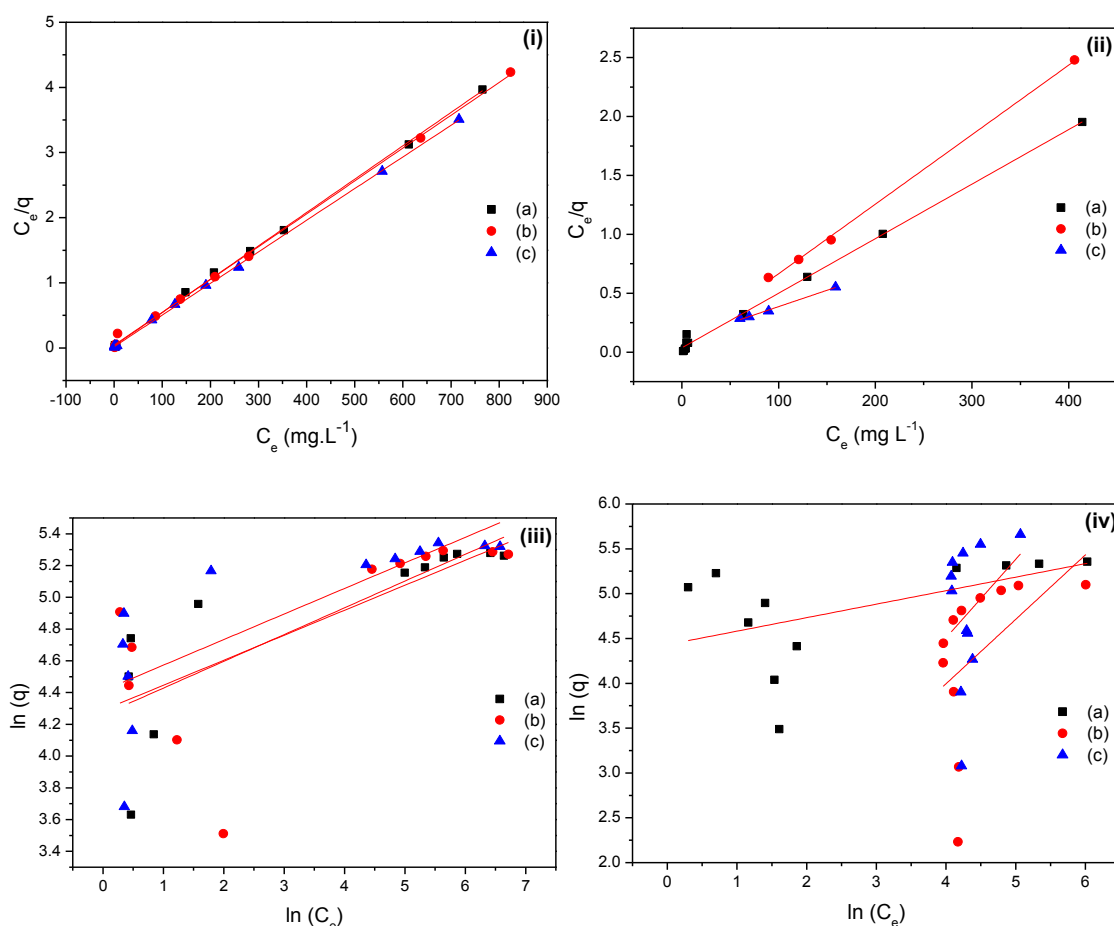


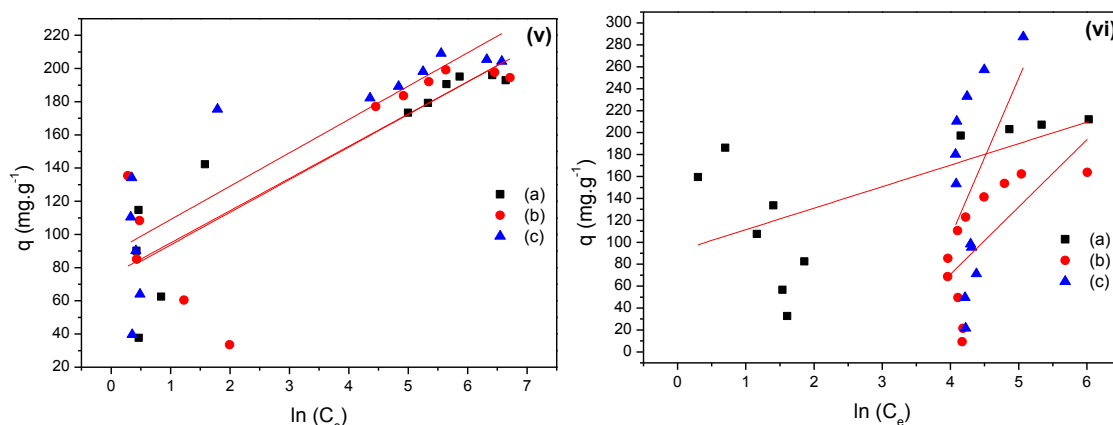
Observa-se na Figura 2.19 que a concentração inicial da solução do corante azul de remazol RN influenciou na quantidade de corante adsorvido nos diferentes sólidos até que o equilíbrio fosse atingido. A saturação ocorreu numa concentração inicial de 1000 mg/L para as organobentonitas obtidos com 100% do CTC e de 1200 mg/L para as organobentonitas preparadas com 200% da CTC. As retenções máximas foram 195, 199 e 209 mg/g para Bent-C14-100%, Bent-C16-100% e Bent-C18-100%, bem como 211, 163 e

287 mg/g para Bent-C14-200%, Bent-C16-200% e Bent-C18-200%, respectivamente.

Os dados obtidos a partir das isotermas de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1907) e Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940), conforme as equações 2.5 a 2.7, onde os ajustes são apresentados na Figura 2.20 e os parâmetros resultantes estão resumidos na Tabela 2.6.

Figura 2.20 Ajustes dos dados de equilíbrio da adsorção do corante aos modelos de Langmuir para as organobentonitas com (i) 100% e (ii) 200% da CTC; Freundlich para as organobentonitas com (iii) 100% e (iv) 200% da CTC; Temkin para as organobentonitas com (v) 100% e (vi) 200% da CTC utilizando as organobentonitas com os surfactantes (a) C14, (b) C16 e (c) C18.





Observa-se na Figura 2.20 que todos os híbridos foram melhores ajustados ao modelo de Langmuir, podendo ser confirmado com os valores apresentados na Tabela 2.6 na qual se observa que os valores de R^2 se apresentaram mais próximos da unidade para esse ajuste. Isto indica que a quimissorção pode ser um dos mecanismos preponderantes envolvido na remoção do corante azul de remazol RN. A equação de Langmuir descreve o processo de adsorção baseado na suposição de que a adsorção máxima corresponde ao nível de saturação em monocamada por adsorção homogênea em sítios específicos com uma energia constante e as moléculas adsorvidas não interagem entre si (YAN et al., 2015; REN et al., 2018).

Tabela 2.6 Parâmetros de adsorção do corante azul de remazol RN nos híbridos sintetizados com bentonita e surfactantes, obtidos pelas equações de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir				
Híbridos	q _{exp} (mg/g)	q _{teo} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
Bent-C14-100%	192,9	200,0	0,16	0,9992
Bent-C16-100%	194,5	200,0	0,11	0,9984
Bent-C18-100%	205,4	250,0	0,22	0,9996
Bent-C14-200%	211,9	250,0	0,10	0,9961
Bent-C16-200%	163,7	169,4	0,07	0,9985
Bent-C18-200%	287,4	361,1	0,02	0,9933
Freundlich				
Híbridos	n _F	K _F (mg/g)(mg/L) ^{-1/n}	R ²	
Bent-C14-100%	5,9	70,7	0,6445	
Bent-C16-100%	6,4	72,8	0,4085	
Bent-C18-100%	6,2	82,3	0,5763	
Bent-C14-200%	6,6	84,0	0,1652	
Bent-C16-200%	1,4	3,1	0,1420	
Bent-C18-200%	1,1	2,7	-0,0060	
Temkin				
Híbridos	b _T	A _T	R ²	
Bent-C14-100%	126,0	43,1	0,8182	
Bent-C16-100%	127,6	48,8	0,6310	
Bent-C18-100%	123,2	82,9	0,7474	
Bent-C14-200%	126,3	107,9	0,3130	
Bent-C16-200%	40,4	0,1	0,3974	
Bent-C18-200%	17,1	0,1	0,1165	

2.4.8.5 Mecanismo de interação

Possivelmente mais de um mecanismo de interação ocorre entre o corante aniônico azul de remazol RN e os híbridos sintetizados. A interação eletrostática é um desses mecanismos, uma vez que os resultados da análise

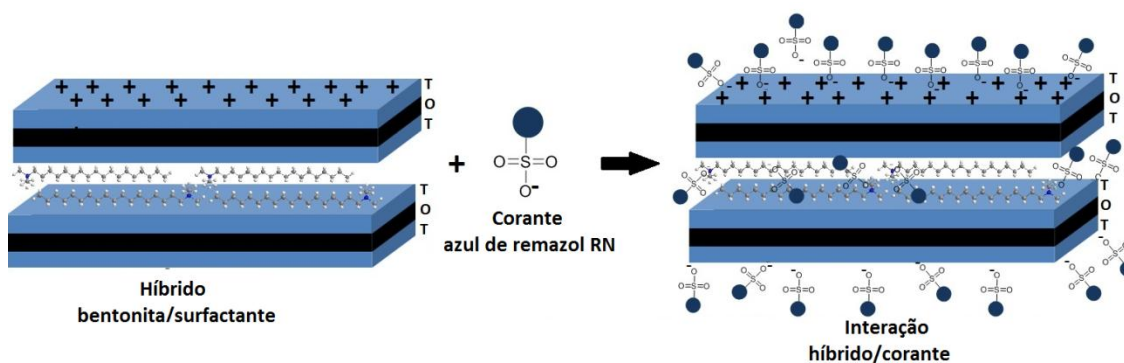
de PCZ demonstraram que a superfície da bentonita passou de negativa para positiva após a incorporação dos surfactantes. Esse comportamento foi observado em ambientes com pH abaixo de 4,0 para as organobentonitas sintetizados com 100% da CTC e em toda a faixa de pH estudada (2-7) para as híbridos sintetizados com 200% da CTC. Alguns trabalhos na literatura relatam esse tipo de interação, ou seja, as lamelas carregadas positivamente após a incorporação dos surfactantes atraem o corante que apresenta carga negativa.

Outro mecanismo de interação proposto neste trabalho é a adsorção do corante na região interlamelar da organobentonita. Neste sentido a literatura apresenta trabalhos em que o surfactante seria incorporado na sua forma neutra, ou seja, juntamente com o contra íon brometo na região interlamelar da bentonita, havendo posteriormente a substituição do brometo pelo corante aniônico o qual se ligaria a carga positiva do surfactante (MA et al., 2011; SUN et al., 2017).

Para fins de verificação, foram realizados testes qualitativos com solução de nitrato de prata no sobrenadante obtido após o processo de adsorção do corante pelos híbridos, e se observou por precipitação a presença de íons brometos no sobrenadante, evidenciando a saída dos mesmos das organobentonitas e consequentemente a entrada do corante por substituição. O procedimento foi repetido substituindo-se no processo de adsorção a solução do corante por água destilada e não foi verificada a formação de nenhum precipitado, evidenciando que a presença de íons brometos no sobrenadante oriundo da adsorção do corante é devido à troca com o corante e não a possíveis íons presentes nas organobentonitas que poderia ser devido à lavagem insuficiente.

O corante também pode interagir com a carga positiva do cátion do surfactante presente na região interlamelar da bentonita, uma vez que a distância interlamelar no híbrido foi aumentada, facilitando assim a adsorção do mesmo (REN et al., 2018; ZHANG et al., 2016), podendo interagir também com os cátions de surfactantes presentes na superfície da bentonita. Os mecanismos de interação propostos para as organobentonitas e o corante aniônico azul de remazol RN estão resumidos na Figura 2.21.

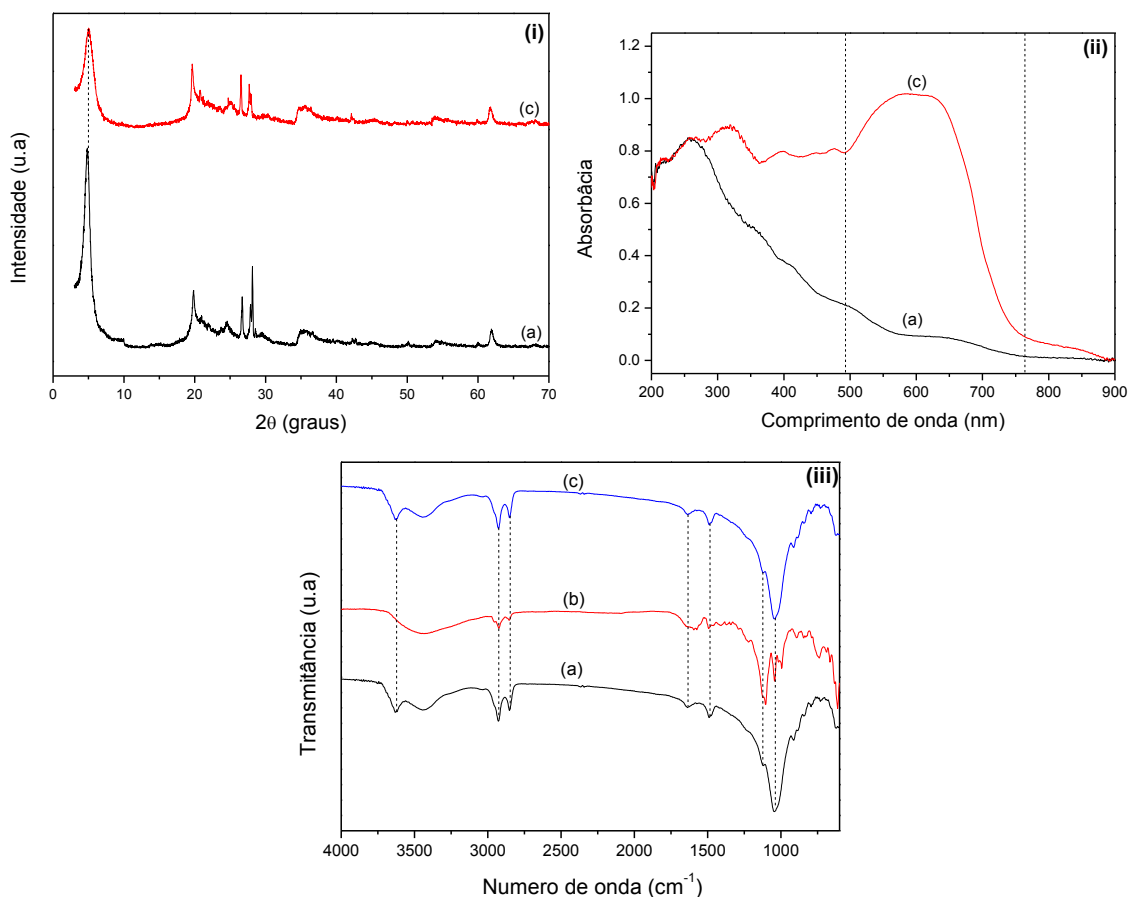
Figura 2.21 Interação entre os híbridos e o corante aniônico azul de remazol RN.



Fonte: Próprio autor

As organobentonitas foram caracterizadas após a adsorção do corante azul de remazol RN e a Figura 2.22 apresenta o DRX, FTIR e UV-vis do estado sólido para o sólido Bent-C14-200% com o corante adsorvido.

Figura 2.22 (i) Padrões de DRX e (ii) UV-vis do estado sólido e (iii) espectro de infravermelho para (a) Bent, (b) corante azul de remazol RN e (c) Bent-C14-200 após a adsorção do corante.



É possível observar na Figura 2.22 que os padrões de DRX e espectros de infravermelho das organobentonitas após o processo de adsorção do corante azul de remazol RN não apresentaram variações significativas quando comparados com a organobentonita sem o corante, o que pode ser um indício de que a adsorção ocorreu predominantemente na região da superfície e nas regiões de bordas do híbrido. No caso do infravermelho, percebe-se que as bandas características do corante puro coincidem com as bandas mais intensas apresentadas pela organobentonita e talvez por esse motivo não se observe bandas diferentes após a adsorção, pois a mesmas se encontram sobrepostas. Os espectros de UV-VIS do estado sólido mostraram uma nova banda após a adsorção do corante em aproximadamente 592 nm atribuída à absorção do corante azul de Remazol RN adsorvido.

A literatura apresenta vários outros adsorventes que foram aplicados na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN e alguns deles, juntamente com os valores de adsorção, são apresentados na Tabela 2.7. Observa-se que os sólidos utilizados neste trabalho apresentaram boa adsorção quando comparados a outros adsorventes presentes na literatura e utilizados para a adsorção do mesmo corante. Os sólidos aqui utilizados também apresentaram uma rápida cinética de adsorção quando comparados a outros adsorventes.

Tabela 2.7 Adsorventes utilizados na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN.

Adsorvente	q (mg/g)	Tempo (min)	Referência
Montmorillonita-KSF modificada com amina	38,9	60	SILVA et al., (2012)
Alga verde <i>Scenedesmus</i> imobilizada em gel de arginato	48,3	300	ERGENE et al., (2009)
Nanotubos de carbono revestidos com alumina	3,67	180	MALAKOOTIAN et al., (2015)
Carvão ativado à base de casca de coco	2,91	50	ISAH et al., (2015)
Compósito CoFe_2O_4 poroso e nanocristalino	33,68	90	KHAN et al., (2015)
Carvão ativado oriundo de lodo de esgoto	33,4	120	SILVA et al. (2016)
Adsorvente polimérico	238,1	59.9	TORGUT et al., (2017)
Adsorvente baseado e quitosana-montmorillonita	310	480	PEREIRA et al., (2017)
Carvão ativado à base de osso bovino	20,6	90	BEDIN et al., (2017)
Bent-C14-200%	211	60	Este trabalho

2.4.8.6 Testes de dessorção

Alguns estudos mostram que soluções ácidas e básicas são favoráveis ao processo de dessorção (SATHISHKUMAR et al., 2012; ANIRUDHAN et al., 2015; SALEHI et al., 2016). Porém, no presente trabalho os sólidos organobentonitas/corantes apresentaram alta estabilidade frente aos testes de dessorção realizados em meios ácido e em meio alcalino, não apresentando dessorção em nenhuma das soluções utilizadas. Quando utilizado o etanol, observou-se apenas uma leve dessorção não conferindo recuperação do híbrido nem propriedades de reuso. Sendo assim, os híbridos com o corante

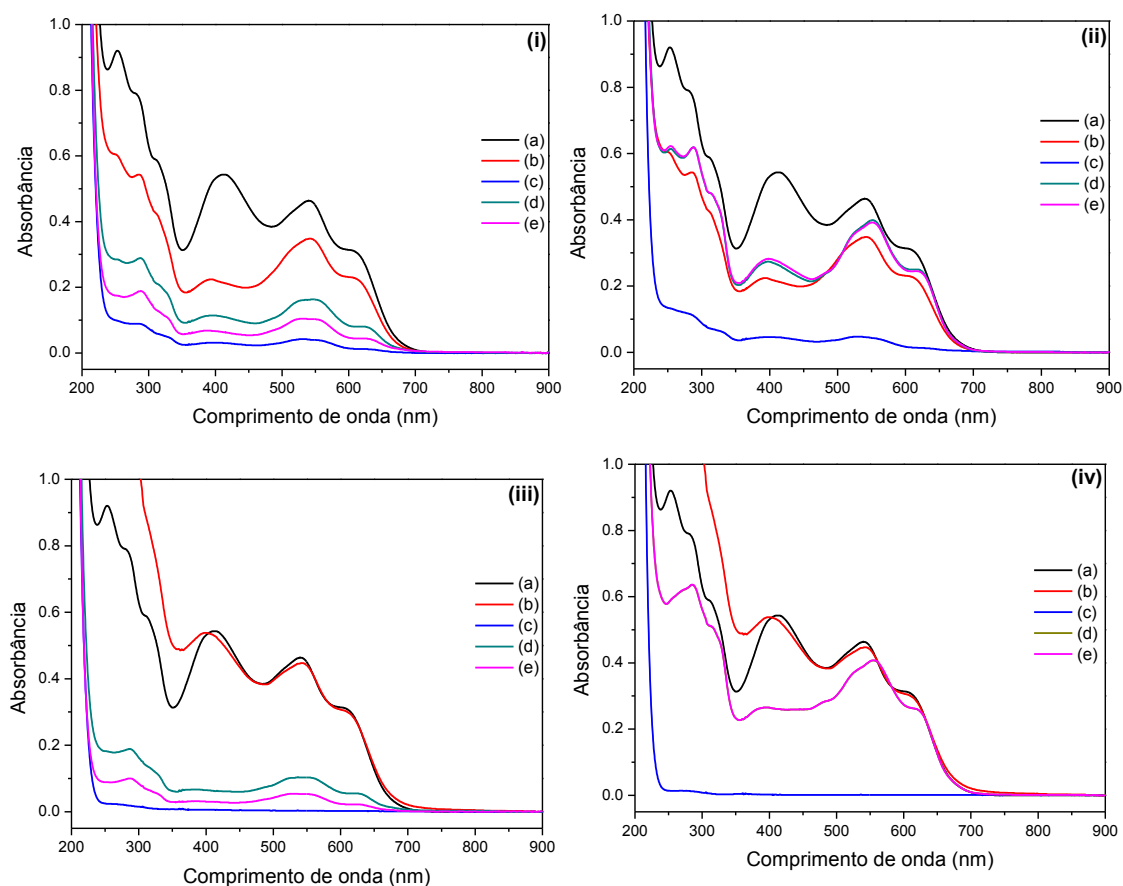
adsorvido se apresentaram como materiais estáveis e com potencial para uso, por exemplo, na área de novos pigmentos.

O teste de dessorção foi realizado com o objetivo de se avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente para fins de reuso ou se verificar uma possível estabilidade de fixação do corante na superfície das organobentonitas, possibilitando outros tipos de aplicações, como por exemplo, na forma de pigmentos. A reutilização é uma das características importantes de qualquer tipo de adsorvente principalmente levando-se em consideração o ponto de vista econômico (SALEHI et al., 2016). No entanto, nos últimos anos, também tem sido dada grande importância a adsorventes que fixam o corante e assim possibilitam à preparação de novos pigmentos estáveis à base de argilominerais e corantes (FOURNIER et al., 2016; ZHANG et al., 2017; GUILLERMIN et al., 2018; TRIGUEIRO et al., 2018). O estudo desses novos materiais inclui a busca de novos pigmentos pela imobilização dos corantes em matrizes resistentes tais como as argilas e assim obter novas fontes de cor e materiais com alta estabilidade e resistência às condições adversas, tais como, luz, temperatura, etc (FOURNIER et al., 2016; TRIGUEIRO et al., 2018).

2.4.9 Ensaios de adsorção do efluente sintético

Os espectros do efluente sintético antes e depois do processo de adsorção com as organobentonitas durante o tempo 3 h e na temperatura ambiente foram registrados entre 190 nm e 900 nm e são apresentados na Figura 2.23. Os ensaios de adsorção foram realizados em pH 2,0 e pH 6,4 (pH do próprio efluente) com o intuito de verificar possíveis variações do comportamento de adsorção em diferentes valores de pH e os valores de absorbância em três diferentes comprimentos de onda foram monitorados e utilizados para se calcular os valores de porcentagem de adsorção de cada híbrido em relação a cada corante presente no efluente.

Figura 2.23 Espectros da (a) solução padrão do efluente sintético e após a adsorção do efluente por 3 h na (b) bentonita bruta e nas organobentonitas sintetizadas com os surfactantes (c) C14, (d) C16 e (e) C18 em pH 2,0 para os híbridos com (i) 100% da CTC e com (ii) 200% da CTC e em pH 6,4 para os híbridos sintetizados com (iii) 100% da CTC e (iv) 200% da CTC.

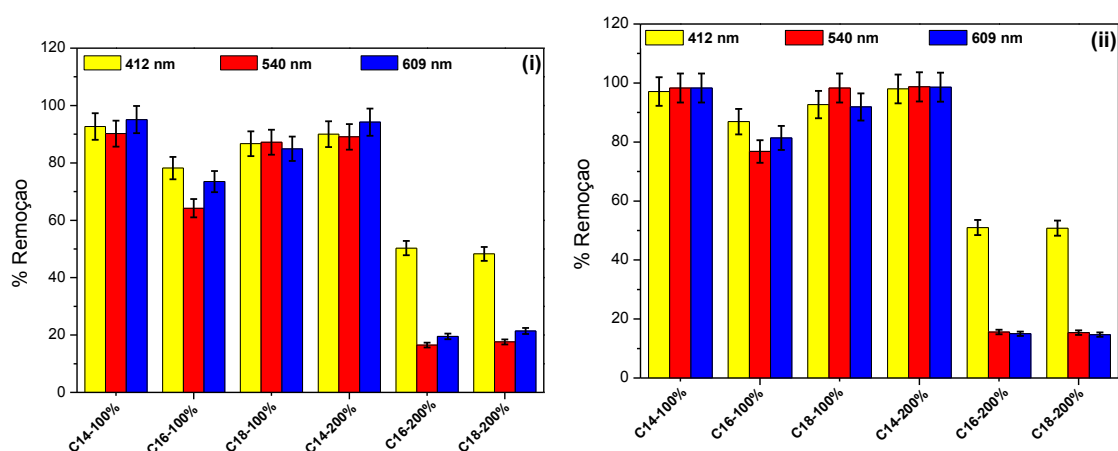


Observa-se na Figura 2.23 que todas as organobentonitas apresentaram diminuição significativa da absorbância nas regiões monitoradas, percebe-se que os sólidos que apresentaram menor absorbância e consequentemente maior decaimento das bandas monitoradas, ou seja, adsorção quase que total foram Bent-C14-100% e Bent-C14-200%.

Para as organobentonitas sintetizadas com C16 e C18, as com 100% da CTC apresentaram maior decaimento das bandas e consequentemente maior adsorção quando comparados com seus respectivos pares sintetizados com 200% da CTC. Comparando-se os resultados obtidos em ambos os valores de pH, foi possível observar que as organobentonitas apresentaram uma melhor capacidade de adsorção quando o pH do meio é o do próprio efluente sintético (pH 6,4) e não em pH 2,0, demonstrando assim uma vantagem para o

processo, uma vez que não há a necessidade de se regular o pH em casos de aplicações práticas, possibilitando assim menor custo e consequentemente maior viabilidade econômica. A Figura 2.24 apresenta os gráficos com a porcentagem de remoção do efluente sintético em pH 2,0 e pH 6,4 para cada híbrido e em cada região monitorada.

Figura 2.24 Porcentagem de adsorção do efluente sintético nos comprimentos de onda de 412 nm, 540 nm e 609 nm para as bentonitas modificadas com surfactantes a 100% da CTC e 200% da CTC em (i) pH 2,0 e (ii) pH 6,4.



Observa-se na Figura 2.24 que o pH 6,4 foi mais favorável ao processo de adsorção e como já mencionado anteriormente, as organobentonitas que apresentaram os maiores valores de remoção para as três regiões monitoradas (412 nm amarelo; 540 nm vermelho; 609 nm azul) foram Bent-C14-100% (97,1%; 98,3%; 98,3%) e Bent-C14-200% (98,0%; 98,7%; 98,6%) apresentando praticamente remoção total da cor do efluente sintético. A Figura 2.25 apresenta as imagens de antes e depois do processo de adsorção para cada organobentonita, confirmando assim a eficiência dos mesmos na remoção de cor do efluente sintético, mesmo ele sendo composto pela mistura de diferentes corantes e sais inorgânicos.

Os sólidos Bent-C16-200% e Bent-C18-200% foram os que apresentaram menores porcentagens de adsorção, porém observou-se nos mesmos uma seletividade para a região de absorção em comprimento de onda de 412 nm, região de absorbância próxima a do corante amarelo de remazol GR. Esse fato pode ser observado na Figura 2.24 e confirmado na Figura 2.26,

a qual apresenta a solução com o precipitado gerado para esses dois sólidos e compara com o sólido Bent-C14-200% que adsorveu todos os corantes, possibilitando observar a diferença de cor no precipitado bem como na solução sobrenadante.

Figura 2.25 Imagens das soluções do efluente sintético antes e após o processo de adsorção em 3 horas, temperatura ambiente e pH 6.4.

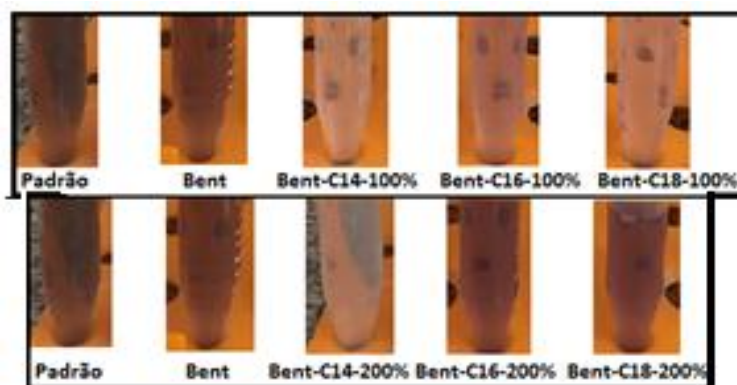
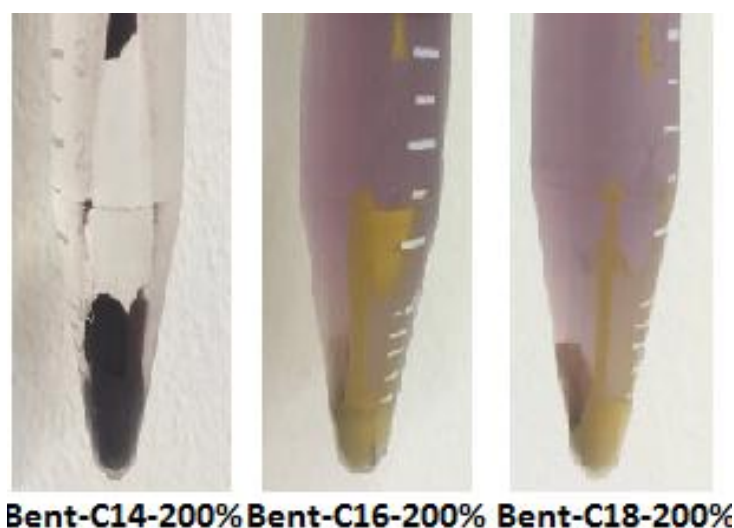


Figura 2.26 Imagens das soluções do efluente sintético após o processo de adsorção e a centrifugação com a presença dos sólidos precipitados.

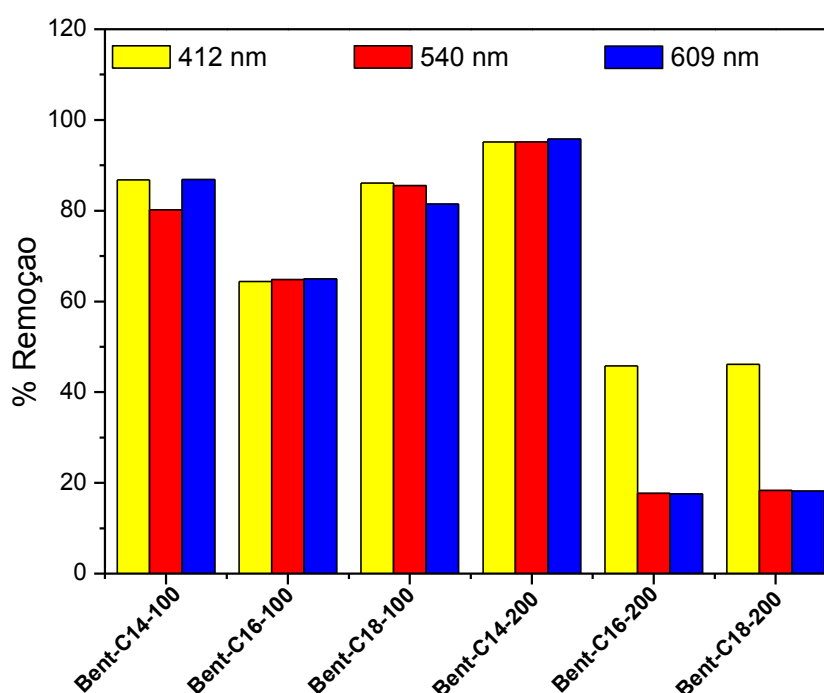


É possível perceber a eficiência das organobentonitas quando aplicadas na remoção de corantes aniônicos presentes em misturas que simulam efluentes reais, o que pode ser uma alternativa viável para esses tipos de efluentes. Percebe-se também a interessante possibilidade da obtenção de

materiais derivados de bentonitas e surfactantes com capacidade seletiva para determinados corantes presentes nessas misturas, e assim possibilitando se pensar na separação seletiva dos corantes.

Foram realizados também os testes de adsorção para o efluente sintético no tempo de 1 h para se avaliar a influência do tempo. O gráfico de porcentagem de remoção para o tempo de 1 h é apresentado na Figura 2.27, no qual é observado um comportamento semelhante ao apresentado pelos testes de adsorção no tempo de 3 h. O sólido que apresentou maior capacidade de remoção também foi o Bent-C14-200% e os sólidos Bent-C16-200% e Bent-C18-200% apresentaram a mesma seletividade para o corante amarelo de remazol RG como observado no tempo de 3 h.

Figura 2.27 Porcentagem de adsorção do efluente sintético nos comprimentos de onda de 412 nm, 540 nm e 609 nm para as bentonitas modificadas com surfactantes a 100% da CTC e 200% da CTC no tempo de 1 h e em pH 6.4.



A capacidade de remoção foi menor do que a observada no tempo de 3h, sendo para o sólido Bent-C14-200% de aproximadamente 95,1% para o amarelo de remazol RG, 95,1% para o vermelho de remazol RB e 95,7% para o azul de remazol RN. Porém, também apresentou alta porcentagem de

remoção, evidenciando uma rápida cinética de adsorção dos corantes que compõem o efluente sintético.

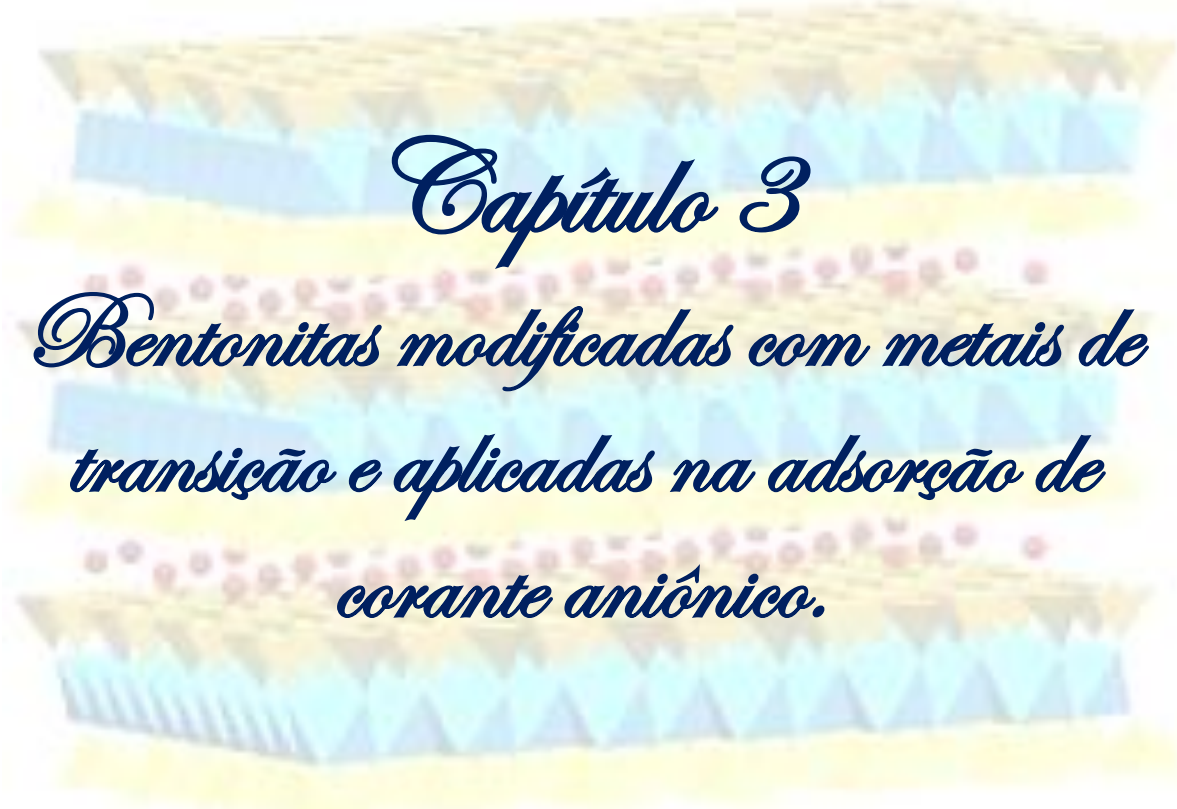
Observou-se que os sólidos sintetizados com o surfactante C14 apresentaram maior capacidade de adsorção tanto para o corante azul de remazol RN isolado como também para os corantes presentes no efluente sintético. A literatura relata que o surfactante C14 quando incorporado na região interlamelar da bentonita apresenta um empacotamento de baixa densidade, enquanto que para a incorporação, por exemplo, do surfactante C18, o empacotamento é de alta densidade (HEINZ, 2011). Sendo assim, as moléculas de corante terão maior facilidade de serem adsorvidas nos híbridos sintetizado com C14, provavelmente devido ao menor impedimento estérico (REN et al., 2018).

Outra justificativa é que a partir de uma determinada quantidade de surfactante incorporado na bentonita, o aumento da mesma pode proporcionar a diminuição da área superficial do híbrido e consequentemente levar a uma menor adsorção do corante (REN et al., 2018; BARTELT-HUNT et al., 2003; SMITH et al., 2003).

2.5 CONCLUSÕES

O método de síntese em micro-ondas para incorporação de diferentes surfactantes em bentonitas num tempo de 5 minutos se mostrou rápido e eficiente para a síntese das organobentonitas quando comparado a trabalhos encontrados na literatura. Os surfactantes foram incorporados na região interlamelar da bentonita, confirmado pelo aumento do espaçamento basal verificado na análise de DRX. O aumento da cadeia carbônica do surfactante e o aumento da concentração de 100% para 200% da CTC aumentou a incorporação dos mesmos na bentonita como confirmado por CHN e TG. As análises de MEV e MET demonstraram que a bentonita não sofreu processo de esfoliação após a incorporação dos surfactantes, porém a superfície das organobentonitas apresentaram pequenas modificações quando comparadas com a da bentonita bruta. A carga superficial da bentonita foi modificada após a incorporação dos surfactantes como observado na análise de PCZ, contribuindo para que todas as organobentonitas apresentassem capacidade

de remoção eficiente para o corante azul de remazol RN e para os corantes presentes no efluente sintético evidenciando a eficiência da síntese e da capacidade de adsorção dos mesmos. Esses resultados indicam a possível incorporação dos surfactantes também na superfície da bentonita. O híbrido que apresentou melhor resultado de adsorção tanto para o corante azul de remazol RN (500 mg/L) isolado como para os corantes presentes no efluente sintético foi o Bent-C14-200%, apresentando também a vantagem de adsorção semelhante em toda a faixa de pH estudada, inclusive no pH natural das próprias soluções. Todos os sólidos foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de equilíbrio de Langmuir. Os sólidos Bent-C16-200% e Bent-C18-200% apresentaram seletividade para o corante amarelo de remazol GR presente no efluente sintético.



Capítulo 3

Bentonitas modificadas com metais de transição e aplicadas na adsorção de corante aniônico.

Resumo

Com o objetivo de verificar a influência do íon interlamelar na adsorção de corantes, bentonitas modificadas com íons de metais da primeira série de transição como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foram obtidas e aplicadas na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN. Os padrões de difratometria de raios-X apresentaram variação no espaçamento basal da bentonita após a incorporação dos metais de transição, variando de 1,13 a 1,46 nm. Os resultados de FRX demonstraram a incorporação dos metais na estrutura da bentonita e as curvas termogravimétricas dos sólidos obtidos apresentaram maiores porcentagens de perdas de massa relacionadas à desidratação, provavelmente devido às diferentes formas e graus de hidratação apresentados pelos metais utilizados. A análise do sobrenadante após o processo de troca iônica apresentou íons Na^+ , indicando que a incorporação dos metais também ocorreu por troca iônica. Os espectros de infravermelho apresentaram variações nas bandas características de vibrações de grupos $-\text{OH}$ oriundos de moléculas de água e os espectros de UV-Vis do estado sólido apresentaram aumento das transições eletrônicas nas bentonitas modificadas. A influência de parâmetros como pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do corante no processo de adsorção foram investigados e foi observado que todos os processos de adsorção se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. No entanto, as isotermas de concentração se ajustaram a diferentes modelos de equilíbrio dependendo do tipo de metal presente no sólido. A bentonita bruta não apresentou adsorção do corante azul de remazol RN em nenhum dos valores de pH estudados, porém todos os sólidos modificados apresentaram adsorção com melhores resultados observados em pH 2,0, sendo que os sólidos Bent- Fe^{2+} e Bent- Fe^{3+} apresentaram melhores eficiência de adsorção, 49,7 mg/g e 47,1 mg/g respectivamente, quando utilizado 50 mg do adsorvente e concentração do corante de 500 mg/L.

Palavras-chave: Bentonita, metal de transição, corante aniônico, adsorção.

3.1 INTRODUÇÃO

Os metais tóxicos são geralmente encontrados como poluentes em águas superficiais e subterrâneas (CHRISTENSEN, 1989; MUSSO et al., 2014). Esse tipo de poluição da água é prejudicial à maioria das espécies animais, sendo a maior parte liberada nos efluentes de indústrias químicas, incluindo a produção de baterias elétricas, mineração e fabricação de vidro (TOHDEE et al., 2018a). A absorção destes poluentes por organismos através de água, culturas e produtos agrícolas em solos contaminados representa um risco grave à segurança alimentar (ZHU et al., 2011). Os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+} estão entre os íons de metais pesados mais comuns em efluentes industriais (BOUAZZA et al., 2018).

A exposição ao níquel pode levar à dermatites da pele e a inalação de vapores que o contém pode causar asma, bronquite, câncer de pulmão e outras doenças relacionadas ao trato respiratório (GALBEIRO et al., 2014). O zinco é um elemento essencial para a saúde humana, porém o excesso do mesmo pode causar problemas de saúde, como cólicas estomacais, irritações na pele, vômitos, náuseas e anemia. A ingestão excessiva de Cu^{2+} pode causar irritação gastrointestinal, problemas nos rins e no fígado, convulsões, cólicas, vômitos, podendo levar à morte. A exposição excessiva ao Co^{2+} pode causar entre outros problemas, asma, irritação respiratória, lesão hepática, dermatite alérgica e diarreia. O excesso de ferro pode causar necrose hemorrágica, descamação da mucosa do estômago e distúrbio genético, sendo o envenenamento por ferro uma das principais causas de morte por envenenamento em crianças (PANDEY et al., 2017). Sendo assim, é importante a remoção dos mesmos do meio ambiente e de preferência por métodos economicamente e ambientalmente viáveis, desempenhando assim um papel crítico na diminuição dessa ameaça para os seres humanos e animais.

Nesse sentido, as bentonitas têm sido bastante utilizadas para esse fim, pois entre várias outras características importantes, apresentam abundância, baixo custo, alta área superficial específica e alta capacidade de troca catiônica (HASSANE et al., 2015). Essas propriedades ao longo dos anos geraram interesse na aplicação das mesmas como adsorventes naturais ou modificados

para a remoção de metais pesados de soluções aquosas como é reportado em vários trabalhos na literatura (CHAARI et al., 2008; SDIRI et al., 2011; SELLAOUI et al., 2018; TOHDEE et al., 2018a).

Dentre os vários métodos de remoção de metais pesados de soluções aquosas e também de modificações em bentonitas, destaca-se a troca iônica, devido à simplicidade e eficiência (OUESLATI et al., 2011). A variação de cátions metálicos na região interlamelar, dependendo do tipo e da carga do mesmo, pode provocar mudanças nas propriedades do argilomineral e assim possibilitar novas aplicações (LEPOITEVIN et al., 2014). Sendo assim, vários trabalhos que estudam a influência dos íons interlamelares como modificadores das propriedades de bentonitas e suas aplicações em processos de adsorção estão disponíveis na literatura, porém a grande maioria é dedicada ao estudo de metais alcalinos e alcalinos terrosos (HUANG et al., 2004; ELKHALIFAH et al., 2013; LEPOITEVIN et al., 2014; XING et al., 2015).

As modificações ocorridas na estrutura da bentonita e as possíveis aplicações dos materiais obtidos após a adsorção dos íons de metais de transição, ainda são pouco exploradas na literatura, sendo essa a problemática estudada neste capítulo. Por sua vez, Kovács et al. (2017) estudaram as modificações ocorridas na estrutura da bentonita pela incorporação de íons lantanídeos, porém não aplicaram o material obtido. Como modificadores de bentonitas, os metais de transição têm sido geralmente utilizados na forma de seus óxidos, sendo os mesmos incorporados na superfície da bentonita ou na região interlamelar na forma de pilares e posteriormente aplicados em diferentes processos (COTTET et al., 2014; KIRANSAN et al., 2015; YE et al., 2015; HADJLTAIEF et al., 2016).

A presença de metais divalentes em substituição aos metais monovalentes na região interlamelar da bentonita pode ocasionar diferentes propriedades na estrutura da mesma, e essas propriedades podem contribuir para o aumento da capacidade de adsorção (SEGAD et al., 2010; KADU E CHIKATE, 2013). No entanto, em se tratando de metais de transição pode não ser observada a mesma tendência ou comportamento observado com o uso, por exemplo, de metais alcalinos terrosos, visto que a presença de orbitais *d* e de uma química de coordenação poderão influenciar nas modificações e interações.

Uma possível aplicação para esses sólidos é a remoção de corantes de ambientes aquáticos, uma vez que vários tipos deles são persistentes no ambiente e geram grandes problemas ambientais, sendo importante a remoção dos mesmos. O processo de remoção pode ser mais viável quando é utilizado um material oriundo da adsorção de outro poluente, dando assim maior valor agregado ao mesmo.

O objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi obter e caracterizar bentonitas trocadas com íons de metais da primeira série de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) e aplicar os sólidos obtidos na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN, avaliando diferentes condições experimentais para investigar os efeitos de pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial do corante e efeito do íon interlamelar no processo de adsorção.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

- ✓ Sintetizar e caracterizar bentonitas trocadas com íons de metais de transição e aplicar na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN.

3.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência de diferentes metais de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) na modificação da estrutura de bentonitas;
- ✓ Investigar a influência da bentonita modificada com diferentes metais de transição na adsorção do corante aniônico azul de remazol;
- ✓ Estudar a influência dos parâmetros pH, dosagem de adsorvente, tempo e concentração inicial do corante no processo de adsorção do corante azul de remazol RN.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Materiais

A bentonita utilizada possui as mesmas características e mesma composição química descritas no tópico 2.2.1 do Capítulo 2.

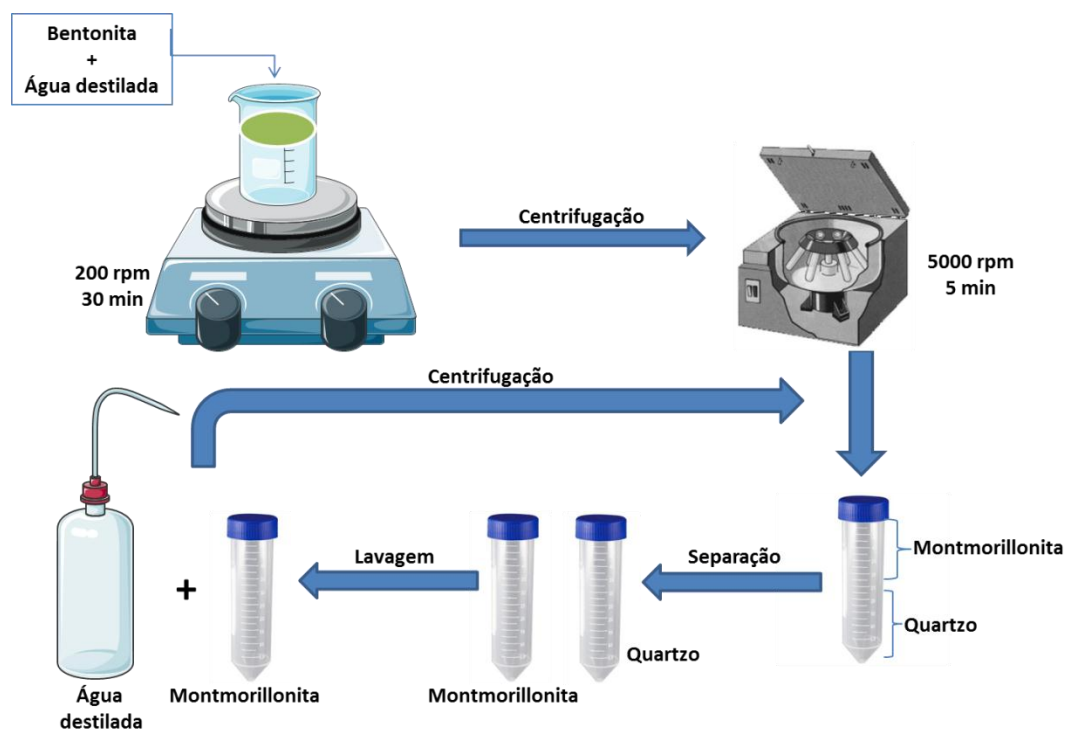
As soluções utilizadas no processo de troca iônica foram preparadas utilizando-se os seguintes sais precursores dos cátions trocáveis, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec, 99%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%) diluídos em água deionizada e com concentração equivalente a 100% da CTC da bentonita.

O corante utilizado como poluente foi o azul de remazol RN cujas propriedades foram apresentadas no capítulo 2.

3.3.2 Pré-tratamento da bentonita

A bentonita passou pelo processo de remoção do quartzo pelo método de sifonamento. Uma amostra de 100 g da bentonita foi dispersa em água destilada e a suspensão permaneceu em agitação magnética a 200 rpm, por um tempo de 30 min. Em seguida foi centrifugada para melhor sedimentação do quartzo por 5 min, a 5000 rpm e temperatura ambiente. A parte superior, contendo a bentonita, foi removida manualmente e a inferior contendo as impurezas como o quartzo foi descartada. A parte rica em bentonita foi novamente lavada e agitada manualmente com água destilada e repetida a centrifugação, garantindo a remoção de uma maior quantidade de quartzo. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 60 °C, desaglomerada, peneirada em peneira 200 mesh e caracterizada. Um esquema do procedimento utilizado para a remoção de quartzo está apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 Esquema do método experimental de remoção de quartzo da bentonita.



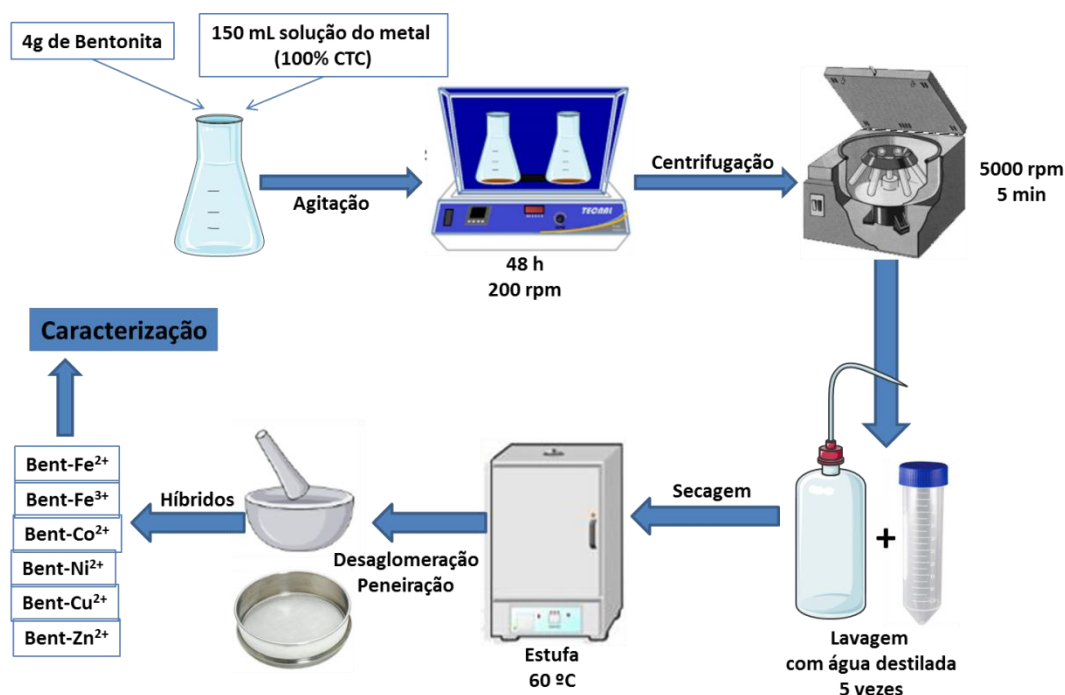
3.3.3 Preparação de bentonitas trocadas com íons de metais de transição

No processo de troca iônica, os íons dos metais (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+}) foram colocados em contato com a bentonita pelo método de batelada a partir das soluções de seus respectivos sais em água deionizada. As soluções dos sais foram preparadas com concentração equivalente a 100% da CTC da bentonita e foram utilizados 4,0 g de bentonita dispersa em 150 mL da solução do respectivo sal. A mistura foi mantida sob agitação constante de aproximadamente 200 rpm durante 48 h em temperatura ambiente.

O pH da solução contendo o íon Fe^{3+} foi regulado para o valor de 1,5 utilizando uma solução de HCl 0,1 mol/L, com o objetivo de manter o ferro na forma de aquocomplexo de Fe^{3+} , uma vez que, em pH superior a 2,0 ocorre a formação de aquohidroxos de Fe^{3+} (GARCÍA-MENDIETA et al., 2009; GÓMEZ-TREVIÑO et al., 2013). As demais soluções foram utilizadas com o próprio valor de pH e todas as trocas foram realizadas em triplicata. O pH da mistura foi monitorado antes e depois do processo, sendo verificada uma leve diminuição do valor após o processo de troca iônica.

Após o processo, as misturas foram centrifugadas por 5 minutos a 5000 rpm, lavadas com água destilada por 5 vezes, secas a 60°C, desaglomeradas, peneiradas a 200 mesh e os sólidos obtidos foram nomeados Bent-Fe²⁺, Bent-Fe³⁺, Bent-Co²⁺, Bent-Ni²⁺, Bent-Cu²⁺ e Bent-Zn²⁺ e posteriormente caracterizados. A Figura 3.2 apresenta o esquema para o processo de troca iônica com os metais e consequente obtenção das bentonitas.

Figura 3.2 Esquema do processo experimental de troca iônica.



3.3.4 Caracterização

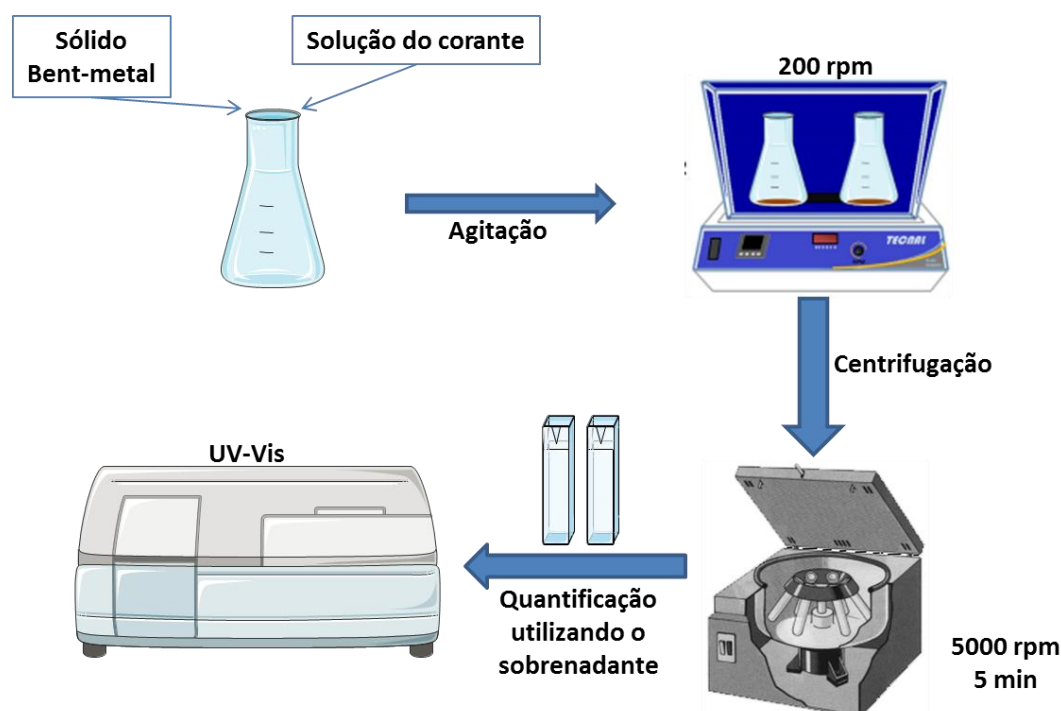
A bentonita pura e as modificadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), análise do potencial zeta, conforme já descrito no tópico 2.2.3 do Capítulo 2. A fluorescência de raio X (FRX), foi realizada em um aparelho da marca Shimadzu, modelo EDX-7000, sob vácuo, colimador de 10 mm fazendo uma varredura do sódio ao urânio e a espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis do estado sólido foi realizada utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo TCC-240.

3.3.5 Testes de adsorção

O processo de adsorção foi realizado em meio aquoso e pelo método de batelada, no qual os híbridos de bentonita trocada com os metais de transição foram colocados em contato com a solução do corante aniônico azul de remazol RN e a mistura foi mantida sob agitação constante em uma mesa agitadora com rotação de 200 rpm numa temperatura de aproximadamente 25 °C (± 1). Foram realizados ensaios de adsorção para a construção das isotermas de pH, dosagem de adsorvente, tempo, concentração do corante e verificada a influência de cada uma dessas variáveis no processo de adsorção. No final de cada período de adsorção as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm em 25 °C e alíquotas do sobrenadante foram coletadas e analisadas como descrito no item 2.3.4 do capítulo 2.

Inicialmente, verificou-se a influência do pH do meio na adsorção do corante, variando a faixa de pH de 2 a 9, em que 50 mg da bentonita modificada foi colocada em contato com 20 mL de solução do corante a 500 mg/L, durante 24 horas e sob agitação constante de 200 rpm a 25 °C. Após definido o pH, o mesmo foi fixado e verificou-se a influência da dosagem de adsorvente variando-se a massa do adsorvente em 25, 50, 75 e 100 mg colocados em contato com o mesmo volume e concentração da solução do corante utilizada no estudo de pH e as mesmas condições. A cinética de adsorção foi estudada fixando-se o pH e a dosagem de adsorvente para cada híbrido e variando-se o tempo entre 10 e 180 minutos, colocando-se os híbridos em contato com 20 mL de solução de azul de remazol RN a 500 mg/L e mantidas sob agitação constante. Por fim, foi estudado o equilíbrio de adsorção variando a concentração inicial do corante de 50 a 500 mg/L em condições de pH, dosagem de adsorvente e tempo pré-estabelecidos. Um esquema do ensaio experimental de adsorção está apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 Esquema do ensaio experimental de adsorção.



A partir das isotermas experimentais, a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q) em mg de adsorbato por grama de adsorvente foi calculada utilizando a Eq. 2.1 apresentada no Capítulo 2.

3.3.5.1 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Os dados obtidos através das isotermas de tempo foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN e SVENSKA, 1898), pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999) e Elovich (VAGHETTI et al., 2008) descritos nas equações de 2.2 a 2.4 apresentadas no Capítulo 2.

As isotermas de equilíbrio foram analisadas utilizando-se os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940), descritos nas equações de 2.5 a 2.7 também apresentadas no Capítulo 2.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Fluorescência de raios-X

Comparando os dados de fluorescência de raios-X obtidos para os sólidos trocados conforme dados da Tabela 3.1 e os da composição química da bentonita pura apresentada no tópico 2.3.1 do Capítulo 2, observa-se que há um aumento no percentual desses metais na bentonita após a troca iônica. Mesmo para o ferro, que já é um constituinte da argila inicialmente presente com 3,9%, o alto percentual após a troca, sugere que houve a incorporação dos íons no sólido precursor.

Tabela 3. 1 Porcentagem de metal incorporado na bentonita por troca iônica.

Sólido	Constituinte	% Antes da troca	% após a troca	n _{Cátion} (mol/Kg)
Bent-Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃	3,9	29,9	3,7
Bent-Fe ²⁺	Fe ₂ O ₃	3,9	32,7	4,0
Bent-Co ²⁺	CoO	-	11,5	1,5
Bent-Ni ²⁺	NiO	-	14,9	1,9
Bent-Cu ²⁺	CuO	-	16,5	2,1
Bent-Zn ²⁺	ZnO	-	13,4	1,6

Observa-se que após o processo de troca iônica com os metais de transição, a porcentagem de ferro presente nas amostras aumentou e que os demais metais, que não estavam contidos na composição química da bentonita bruta, se fizeram presentes na bentonita após a troca iônica. Esses resultados indicam que foi bem sucedido o processo de incorporação dos metais de transição na bentonita e apresentam uma maior incorporação dos íons de ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) em comparação com os demais íons metálicos utilizados. Imagens da bentonita e dos sólidos obtidos após o processo de troca iônica com os metais de transição são mostradas na Figura 3.4.

Figura 3.4 Imagens das bentonitas trocadas com metais de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+})



O sobrenadante das soluções utilizadas para cada metal de transição no processo de troca iônica foi analisado por espectrofotometria de chama para verificar e quantificar a presença de sódio resultante do processo de saída do sólido durante a troca iônica. Se íons de sódio estão presentes no sobrenadante, isto é um indicativo que um dos mecanismos de incorporação dos metais de transição na estrutura da bentonita foi a troca iônica, já que os sobrenadantes não deveriam apresentar íons de sódio, pois as soluções dos metais de transição foram preparadas em água deionizada (CHEN et al., 2015).

Para fins de controle a bentonita foi colocada em contato com a água deionizada durante o mesmo tempo utilizado no processo de troca iônica com os metais de transição. Os resultados de sódio obtidos na solução do sobrenadante em mg/L foram convertidos para mol/L e feito a relação para o volume da solução utilizada para assim se obter a quantidade de sódio presente no sobrenadante. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 Valores de sódio presentes na solução sobrenadante após a troca iônica.

Sólido	Conc. de Na ⁺ no sobrenadante (mg/L)	Quantidade de Na ⁺ no sobrenadante (cmol)
Bent-Fe ³⁺	537	0,350
Bent-Fe ²⁺	505	0,330
Bent-Co ²⁺	507	0,330
Bent-Ni ²⁺	516	0,336
Bent-Cu ²⁺	546	0,356
Bent-Zn ²⁺	506	0,330

Observa-se na Tabela 3.2 que todos os sobrenadantes analisados apresentaram íon Na⁺ indicando que um dos mecanismos de incorporação dos metais de transição na bentonita foi a troca iônica e corroborando com os resultados de FRX que indicaram a incorporação dos metais de transição na bentonita.

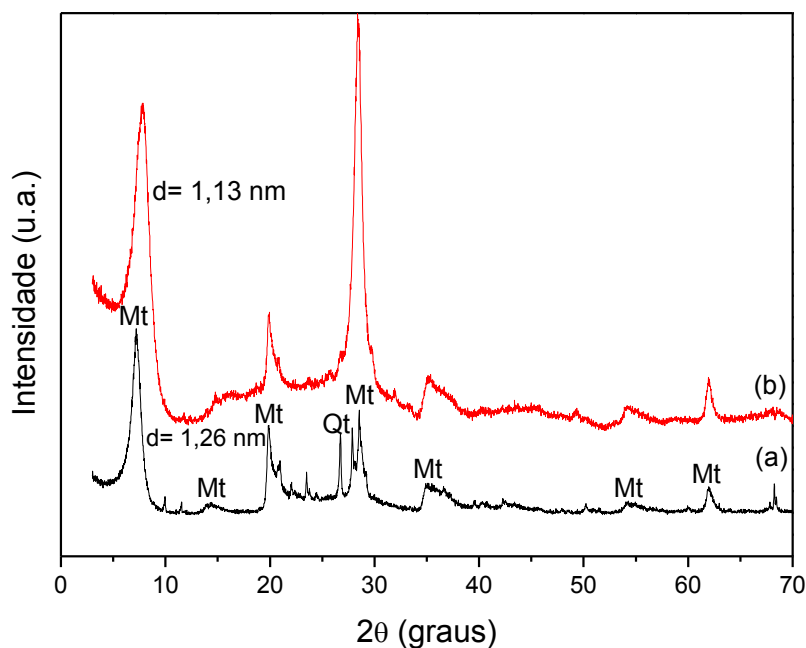
O sobrenadante da bentonita testada com água deionizada (prova em branco) apresentou apenas traços de Na⁺, que estão dentro da margem de erro do próprio equipamento. Considerando que a CTC da bentonita utilizada é de 88 cmol(+)/Kg, os 4 g utilizados no processo de troca iônica teriam 0,352 cmol de Na⁺ trocáveis e comparando-se esse valor com os observados na Tabela 3.2 percebe-se que a quantidade de íons trocada foi próxima à capacidade máxima da bentonita utilizada.

Kovács et al. (2017) também observaram troca entre 80 e 90% da CTC utilizando lantanídeos incorporados na estrutura da bentonita por troca iônica. Porém, vale salientar que a troca iônica não é o único mecanismo pelo qual os íons de metais de transição podem ser incorporados na estrutura da bentonita, podendo também interagir nas regiões de bordas. Sendo assim, não é indicado assumir apenas o mecanismo de troca iônica como o único que contribui para o processo (GU et al., 2010).

3.4.2 Difração de raios x

Os padrões de difração de raios-x para a bentonita bruta e para a que passou pelo tratamento de remoção de quartzo são apresentados na Figura 3.5. Os padrões de DRX da bentonita apresentam picos característicos de esmectitas com reflexão (001) em valor de 2θ de aproximadamente 7° e com espaçamento basal na faixa de 1,2 nm (TANGARAJ et al., 2017; OUELLET-PLAMONDON et al., 2014; ZHOU et al., 2009) e características típicas de dioctáedricas com reflexão (060) em aproximadamente 62° e espaçamento basal 0,149 nm (TANGARAJ et al., 2017; LEPOITEVIN et al., 2014). Os picos característicos de montmorillonita foram indexados conforme a ficha ICDD: 00-060-0318 e o quartzo ICDD: 01-070-8055.

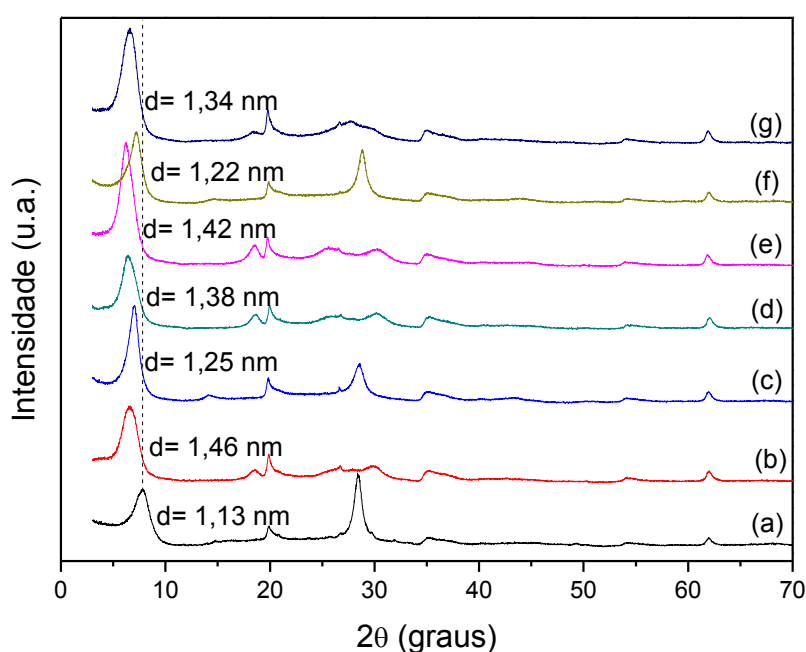
Figura 3.5 Padrões de DRX da (a) bentonita bruta (Bent) e da (b) bentonita com pré-tratamento de remoção de quartzo (Bent-RQ).



Observa-se o pico referente ao quartzo bastante evidente na bentonita bruta em valor de 2θ de aproximadamente $26,6^\circ$ e percebe-se que após o pré-tratamento de remoção do quartzo o mesmo é removido, evidenciando assim a eficiência do processo. Após a remoção de quartzo, é possível observar na Figura 3.5 que os picos característico da montmorillonita permanecem

presentes e tiveram sua intensidade aumentada, indicando um aumento da cristalinidade. No entanto, observa-se também que houve uma diminuição do espaçamento basal de 1,26 nm na bentonita bruta para 1,13 nm na bentonita sem quartzo. Os padrões de DRX para a bentonita após remoção de quartzo e após troca com metais de transição são apresentados na Figura 3.6.

Figura 3.6 Padrões de DRX para a (a) bentonita sem quartzo e para os híbridos de bentonita modificada com metais de transição (b) Bent-Fe²⁺, (c) Bent-Fe³⁺, (d) Bent-Co²⁺, (e) Bent-Ni²⁺, (f) Bent-Cu²⁺ e (g) Bent-Zn²⁺.



É possível observar nos dados de DRX um deslocamento do pico referente ao plano 001 da montmorillonita para valores menores de 2θ e consequentemente um aumento no espaçamento basal para todos os sólidos quando comparados com a bentonita purificada, sugerindo a possível entrada desses metais de transição na região interlamelar da montmorillonita e assim corroborando com os resultados de FRX que apontaram para a eficiência do processo de incorporação e com os resultados da análise de sódio que indica a ocorrência de troca iônica.

Vale salientar que, os metais não apenas podem ser incorporados na bentonita por troca iônica e na região interlamelar e, que dependendo do tipo de metal, eles podem apresentar diferentes locais de adsorção na bentonita,

como também podem não estar na forma hidratada e se ligar diretamente aos grupos Si-O presentes em estruturas como a da montmorillonita (MOKHTAR et al., 2017).

A posição do pico referente ao plano (001) da montmorillonita depende tanto do cátion interlamelar como do estado de hidratação. No presente caso, os volumes dos íons de metais de transição hidratados são maiores do que o volume do íon de sódio hidratado, logo com a entrada dos mesmos na região interlamelar em substituição aos íons de sódio espera-se esse aumento do espaçamento basal (LEPOITEVIN et al., 2014).

A literatura apresenta trabalhos em que o mesmo comportamento de aumento do espaçamento basal foi observado quando diferentes metais de transição foram incorporados em montmorillonitas, bem como íons de carga superiores ao Na^+ (OUESLATI et al., 2009; OUESLATI et al., 2011; KADU et al., 2013; LEPOITEVIN et al., 2014; MUSSO et al., 2014). Vale salientar que, devido os metais de transição apresentarem orbitais d disponíveis, os mesmos podem se coordenar com a água e ser incorporados na região interlamelar da bentonita na forma de aquo complexos.

A amostra Bent- Cu^{2+} , por exemplo, apresentou a menor variação do espaçamento basal, com valor bem próximo ao apresentado pela bentonita sódica, indicando que a hidratação do Cu^{2+} é muito semelhante ao do Na^+ , apesar de sua maior densidade de carga, corroborando assim com outros trabalhos observados na literatura (OUESLATI et al., 2009; OUESLATI et al., 2011; MUSSO et al., 2014).

Percebe-se também que os híbridos preparados com Co^{2+} e Ni^{2+} apresentaram valor de espaçamento basal maior do que os preparados com Cu^{2+} , fato também relatado em trabalhos anteriores (OUESLATI et al., 2009; OUESLATI et al., 2011). Esses fatos podem ser consequência da estrutura do íon aquoso de Cu^{2+} ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), que apresenta uma distorção tetragonal devido ao efeito Jahn-Teller em que a estrutura octaédrica é contraída ao longo dos eixos x e y (MUSSO et al., 2014) e, consequentemente, esta distorção provoca uma estrutura desequilibrada que tem que ser compensado pelos elétrons localizados na superfície basal da bentonita. Desta forma, pode ser que a interação dos íons Cu^{2+} , por exemplo, seja diretamente com os grupos de superfície Si-O que atuam como ligantes (ABOLLINO et al., 2003).

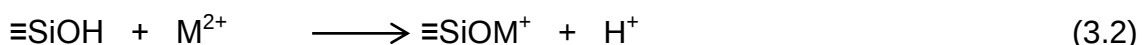
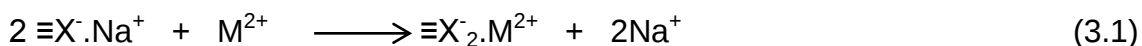
Outro fator que pode influenciar no espaçamento basal dependendo do metal que ocupa o espaço interlamelar é o número de camadas de água empilhadas e, nesse sentido o Cu^{2+} , de acordo com a literatura, apresenta características de uma única camada de água, enquanto que o Ni^{2+} apresenta características de duas camadas de água empilhadas (OUESLATI et al., 2009). Sendo assim, além do volume dos íons hidratados, vários outros fatores podem influenciar na variação do espaçamento basal, portanto não se observa uma tendência linear entre espaçamento basal e volume do cátion hidratado.

3.4.3 Mecanismos de incorporação dos metais de transição na estrutura da montmorillonita

De acordo com alguns trabalhos na literatura a adsorção de metais de transição em montmorillonitas pode ocorrer através de pelo menos dois mecanismos. O primeiro é a adsorção nos sítios planares, ou seja, na região interlamelar através de troca iônica e formando complexo de esfera externa e o segundo mecanismo é a adsorção nos sítios de bordas ou superfícies, formando complexo de esfera interna (GU et al., 2010; WU et al., 2011; ZHU et al., 2011). O primeiro caso é devido à carga negativa permanente apresentada pela montmorillonita ($\equiv\text{X}^-$), gerada pelas substituições isomórficas principalmente nas folhas octaédricas, havendo indicativo da ocorrência do mesmo de acordo com os resultados de DRX e da análise de sódio no sobrenadante após o processo de troca iônica. O segundo tipo é através de cargas variáveis e em menor quantidade, geralmente situadas nas regiões de borda ($\equiv\text{Si-OH}$) podendo em alguns casos ser negativas ($\equiv\text{Si-O}^-$) e em outros positivas ($\equiv\text{Si-OH}_2^+$) (GU et al., 2010; MARCUSSEN et al., 2009).

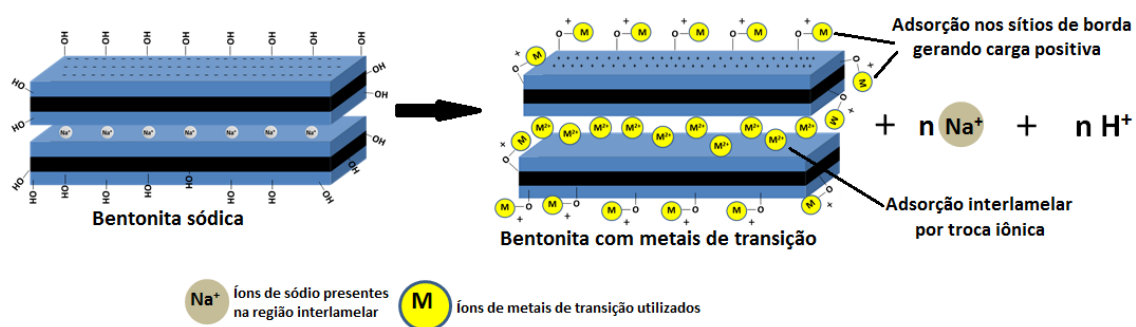
Alguns fatores podem influenciar nesses mecanismos, como por exemplo, o valor do pH do meio, em que geralmente em valores de pH mais altos os metais de transição têm maior tendência em se adsorver nos sítios de bordas, enquanto que em valores de pH mais baixos ocorrem preferencialmente na região interlamelar (MORTON et al., 2001; GU et al., 2010). Altas concentrações de íons em solução podem levar a adsorção acima da CTC da bentonita através dos mecanismos já citados.

Mesmo com vários trabalhos disponíveis na literatura sobre a adsorção de cátions metálicos em montmorillonita, não existe um consenso sobre o mecanismo e local de adsorção, logo se torna difícil comparar a afinidade de adsorção de vários cátions metálicos na montmorillonita (GU et al., 2010). As Equações 3.1 e 3.2 representam as duas formas comentadas anteriormente de adsorção de cátions metálicos na estrutura da montmorillonita.



Em que X^- representa a carga permanente da montmorillonita e M^{2+} os íons divalentes de metais de transição. Uma possível indicação da ocorrência do segundo mecanismo foi a diminuição verificada no valor do pH da solução após o processo de troca iônica. Considerando esses dois locais de adsorção, a Figura 3.7 apresenta a ilustração esquemática proposta no presente trabalho para a conformação dos íons de metais de transição na estrutura da bentonita e conseqüentemente a formação dos sólidos que se deseja.

Figura 3.7 Ilustração esquemática da estrutura da bentonita com os íons de metais de transição.

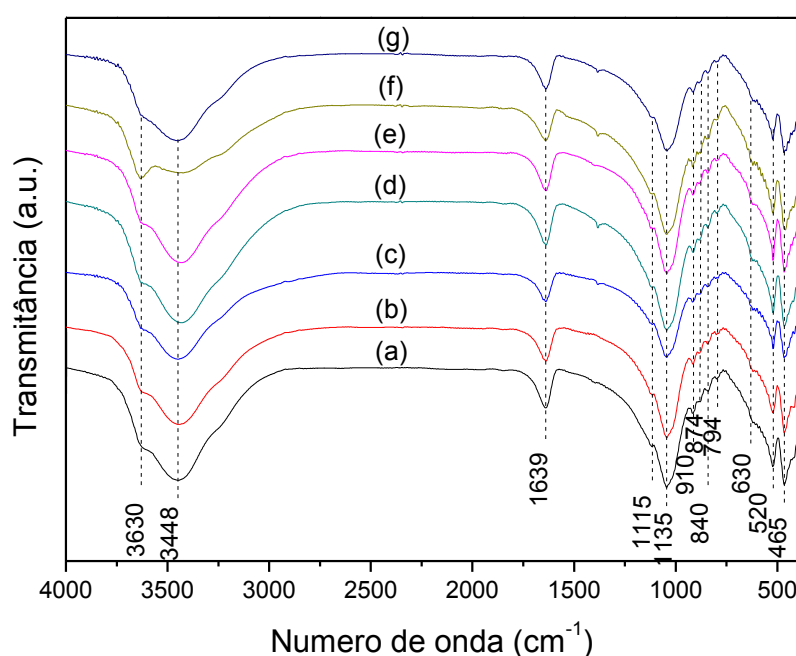


3.4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia de infravermelho tem sido bastante utilizada para investigar estrutura, ligações e propriedades químicas de argilominerais. A Figura 3.8 apresenta os espectros FTIR da bentonita purificada e das trocadas

com metais de transição. É possível observar que a bentonita após o processo de troca iônica com os metais de transição não sofreu alterações significativas no seu esqueleto inorgânico, apresentando bandas características do argilomineral montmorillonita, porém foram identificadas algumas variações nas bandas atribuídas às vibrações O-H.

Figura 3.8 Espectros de FTIR para a (a) bentonita sem quartzo e para os sólidos de bentonitas modificadas com metais de transição (b) Bent-Fe²⁺, (c) Bent-Fe³⁺, (d) Bent-Co²⁺, (e) Bent-Ni²⁺, (f) Bent-Cu²⁺ e (g) Bent-Zn²⁺.



Observa-se na Figura 3.8 uma banda em aproximadamente 3630 cm⁻¹ atribuída ao estiramento das unidades O-H estruturais (M-OH, M = Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺) e uma banda larga em 3448 cm⁻¹ relacionada às vibrações O-H devido à presença de água de hidratação (MADEJOVA, 2003; PETIT e MADEJOVA, 2013; OUELLET-PLAMONDON et al., 2014; KADIR et al., 2017).

É possível verificar que essas bandas sofrem algumas variações de intensidade e largura e isso pode ser atribuído às diferentes formas e grau de hidratação ocasionado pelos diferentes cátions interlamelares utilizados em cada híbrido, uma vez que, devido às diferenças de raio, carga de valência e

energias de hidratação o tipo de cátion interlamelar também influencia essas bandas (PETIT e MADEJOVA, 2013; MADEJOVÁ, 2003).

Observa-se que a banda atribuída às vibrações de estiramento O-H de hidroxilas estruturais (3630 cm^{-1}) se apresenta praticamente na mesma posição nos espectros de todas as amostras, enfatizando uma menor influência dos cátions interlamelares hidratados nesta absorção. No entanto, a banda atribuída às vibrações O-H devido à presença de água (3448 cm^{-1}) apresenta deslocamentos em alguns híbridos, podendo ser consequência do maior poder de polarização (carga/raio) dos cátions dos metais utilizados na preparação dos híbridos, os quais também proporcionam ligações de hidrogênio mais fortes com as moléculas de água (MADEJOVÁ, 2003).

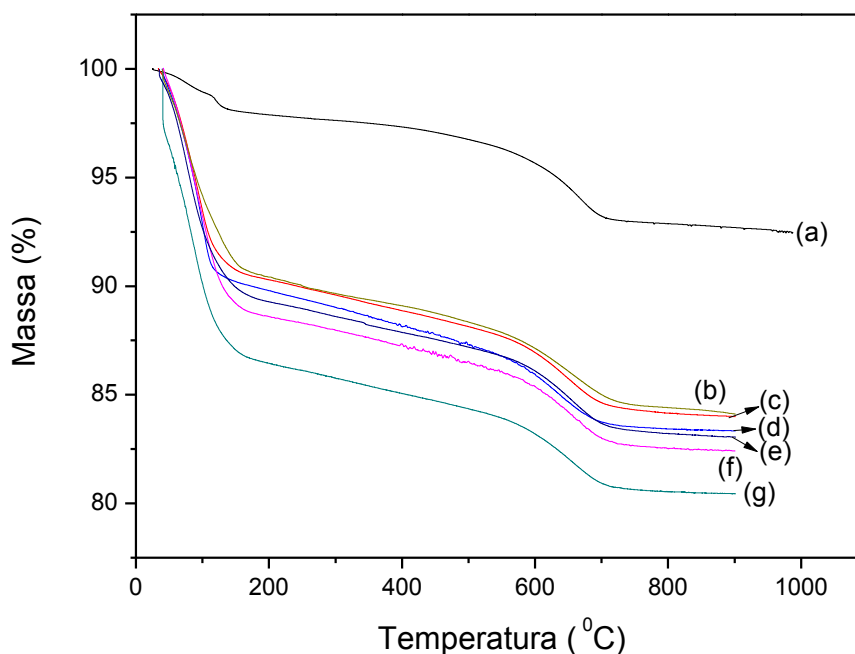
As bandas referentes ao esqueleto inorgânico da bentonita não sofreram variações e todas já foram identificadas e atribuídas no item 2.4.3 do Capítulo 2 deste trabalho.

3.4.5 Análise termogravimétrica (TG)

Os resultados da análise termogravimétrica mostram que a troca do íon interlamelar leva a mudanças no comportamento de hidratação dos sólidos, os quais exibiram diferentes perdas de massa. As curvas termogravimétricas para a bentonita sem quartzo e para os sólidos com metais de transição são apresentadas na Figura 3.9.

Tanto a bentonita bruta como as modificadas apresentaram duas etapas de perda de massa, sendo a primeira etapa atribuída à desidratação da água adsorvida na superfície da bentonita, como também a água de hidratação de cátions interlamelares, e a segunda etapa é atribuída a desidroxilação da estrutura da camada da bentonita (MA et al., 2015; SANTOS et al., 2018).

Figura 3.9 Curvas termogravimétricas - TG para a (a) bentonita sem quartzo e para os sólidos sintetizados com metais de transição (b) Bent-Cu²⁺, (c) Bent-Fe²⁺, (d) Bent-Fe³⁺, (e) Bent-Zn²⁺, (f) Bent-Ni²⁺ e (g) Bent-Co²⁺.



Percebe-se na Figura 3.9 que a porcentagem de perda de massa no primeiro evento foi maior para todos os sólidos modificados quando comparados com a bentonita bruta, evidenciando assim a eficiência do processo de troca iônica com os cátions de metais de transição e consequentemente uma maior hidratação nos sólidos modificados.

Em relação ao segundo evento, os valores de perda de massa para praticamente todos os sólidos modificados foram menores que o valor apresentado pela bentonita, o que pode ser consequência da interação apresentada na equação 3.2 que representa a incorporação dos metais de transição com os grupos -OH de borda ($\equiv\text{SiOH}$), consequentemente diminuindo a quantidade desses grupos -OH estruturais nos sólidos modificados.

A maior perda total de massa foi observada para o sólido Bent-Co²⁺ e a menor para Bent-Cu²⁺, no entanto, esta perda ainda foi maior que o dobro da perda de massa total apresentada pela bentonita sem quartzo, como pode ser

observado na Tabela 3.3, que apresenta as temperaturas em que os eventos ocorrem e as porcentagens relacionadas a cada perda de massa.

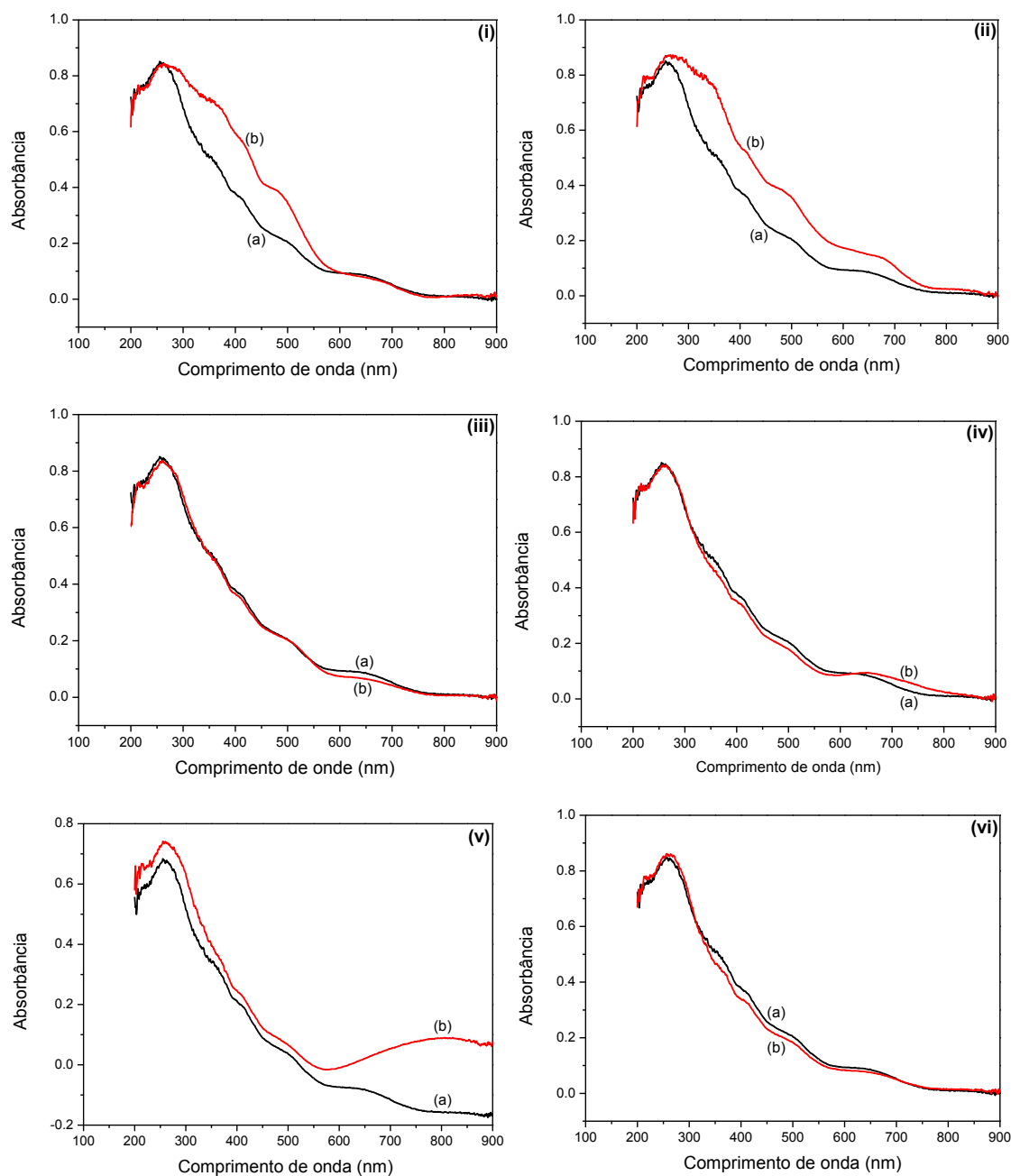
Tabela 3. 3 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos sólidos sintetizados.

Híbrido	Evento	Temperatura (K)	Perda de massa (%)	Perda total de massa (%)
Bent	I	25 – 291	2,4	7,2
	II	291 – 847	4,8	
Bent-Fe ²⁺	I	33 – 390	11	15,8
	II	390 - 820	4,8	
Bent-Fe ³⁺	I	40 - 456	12,3	16,6
	II	456 - 810	4,3	
Bent-Co ²⁺	I	40 – 468	15,5	19,5
	II	468 - 817	4,0	
Bent-Ni ²⁺	I	40 – 478	13,3	17,5
	II	478 - 817	4,2	
Bent-Cu ²⁺	I	40 – 476	11,4	15,6
	II	476 - 825	4,2	
Bent-Zn ²⁺	I	35 – 447	12,4	16,8
	II	447 - 817	4,4	

3.4.6 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis no estado sólido.

A Figura 3.10 apresenta os espectros UV-vis do estado sólido para a bentonita sem quartzo e para os sólidos modificados com metais de transição. Essa análise é importante para se observar o surgimento de novas transições eletrônicas que possam ocorrer com a incorporação dos metais de transição na estrutura da bentonita.

Figura 3.10 Espectros de UV-vis do estado sólido para a (a) bentonita sem quartzo e para os (b) híbridos (i) Bent-Fe²⁺, (ii) Bent-Fe³⁺, (iii) Bent-Co²⁺, (iv) Bent-Ni²⁺, (v) Bent-Cu²⁺ e (vi) Bent-Zn²⁺.



Observa-se na Figura 3.10 que a bentonita sem quartzo e todos os sólidos modificados apresentaram uma elevada absorção que levou a uma banda intensa na região de aproximadamente 250 nm. De acordo com a literatura, bandas em torno de 200 e 280 nm são atribuídas à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) (LIU et al., 2006; MOKHTAR et al., 2017).

Os sólidos Bent-Fe²⁺, Bent-Fe³⁺ e Bent-Cu²⁺ apresentaram absorções mais pronunciadas em alguns comprimentos de onda quando comparados com a bentonita sem quartzo, indicando que a presença dos metais de transição na estrutura da bentonita aumentou as transições eletrônicas.

Quando um determinado íon metálico é incorporado em um material como a bentonita, nos espectros resultantes pode ocorrer o surgimento de várias bandas de absorção em diferentes comprimentos de onda e com diferentes intensidades. Essas alterações dependerão dos tipos de transições sofridas pelo mesmo, podendo essas transições ser influenciadas por diferentes fatores, entre eles: o estado de oxidação e a capacidade de oxirredução desses metais; a possibilidade da coordenação dos mesmos com moléculas ligantes; o tipo de coordenação realizada; o tipo de ligante coordenado; a quantidade de metal depositado; a cor apresentada pelo composto; entre outros. Esses fatores provocam desdobramentos e modificação da energia dos orbitais d e, conseqüentemente, provocam o aparecimento dessas diferentes bandas de absorção (ELBATAL et al., 2011; SUNDARI et al., 2013; MARZOUK et al., 2016; DUTCHANEAPHET et al., 2018; KRUKOWSKA et al. 2018).

O sólido Bent-Cu²⁺ apresenta um pequeno aumento de absorbância em toda extensão, podendo ser atribuído às diferentes transições características do Cu²⁺, as quais apresentaram bandas em diferentes comprimentos de onda (240 nm, 305 nm e 355 nm, entre outros), como por exemplo, banda em aproximadamente 280 nm que pode ser atribuída à transferência de carga entre o Cu²⁺ e ligantes coordenados (IZNAGA et al., 2007).

A banda de absorção larga apresentada pelo sólido Bent-Cu²⁺ e a pequena elevação apresentada pelo sólido Bent-Ni²⁺ na região de aproximadamente 700 a 800 nm, com intensidade maior do que a mesma região na bentonita foram relatadas em outros trabalhos como sendo bandas características desses íons quando incorporados a diferentes materiais.

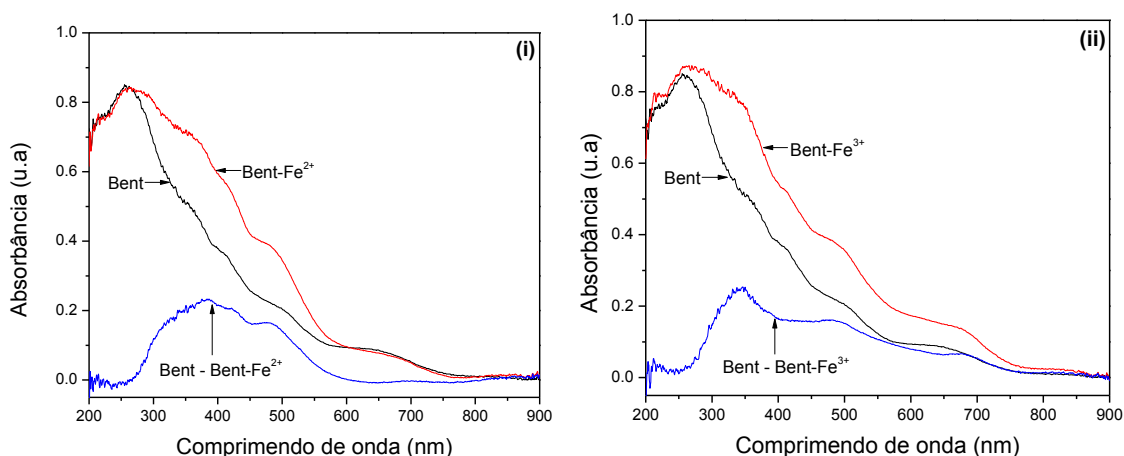
No caso do sólido Bent-Cu²⁺ é atribuída à transição d-d do Cu²⁺ (²E_g → ²T_g), devido ao Cu²⁺ em coordenação octaédrica, em que sua localização exata depende do tipo de ligante coordenado (IZNAGA et al., 2007; MOKHTAR et al., 2017). No sólido Bent-Ni²⁺ uma das transições que ocorre

nessa faixa é ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ para o Ni^{2+} com configuração d^8 (LAKSHMINARAYANA et al., 2006).

Os materiais modificados com íons de ferro apresentaram comportamento semelhante entre si, apresentando aumento da absorbância em diferentes comprimentos de ondas. Trabalhos anteriores observaram que a incorporação de íons de ferro acarreta no surgimento de diferentes regiões de absorção, devido a diferentes tipos de transições. (LAKSHMINARAYANA et al., 2006; ELBATAL et al., 2011; MARZOUK et al., 2016).

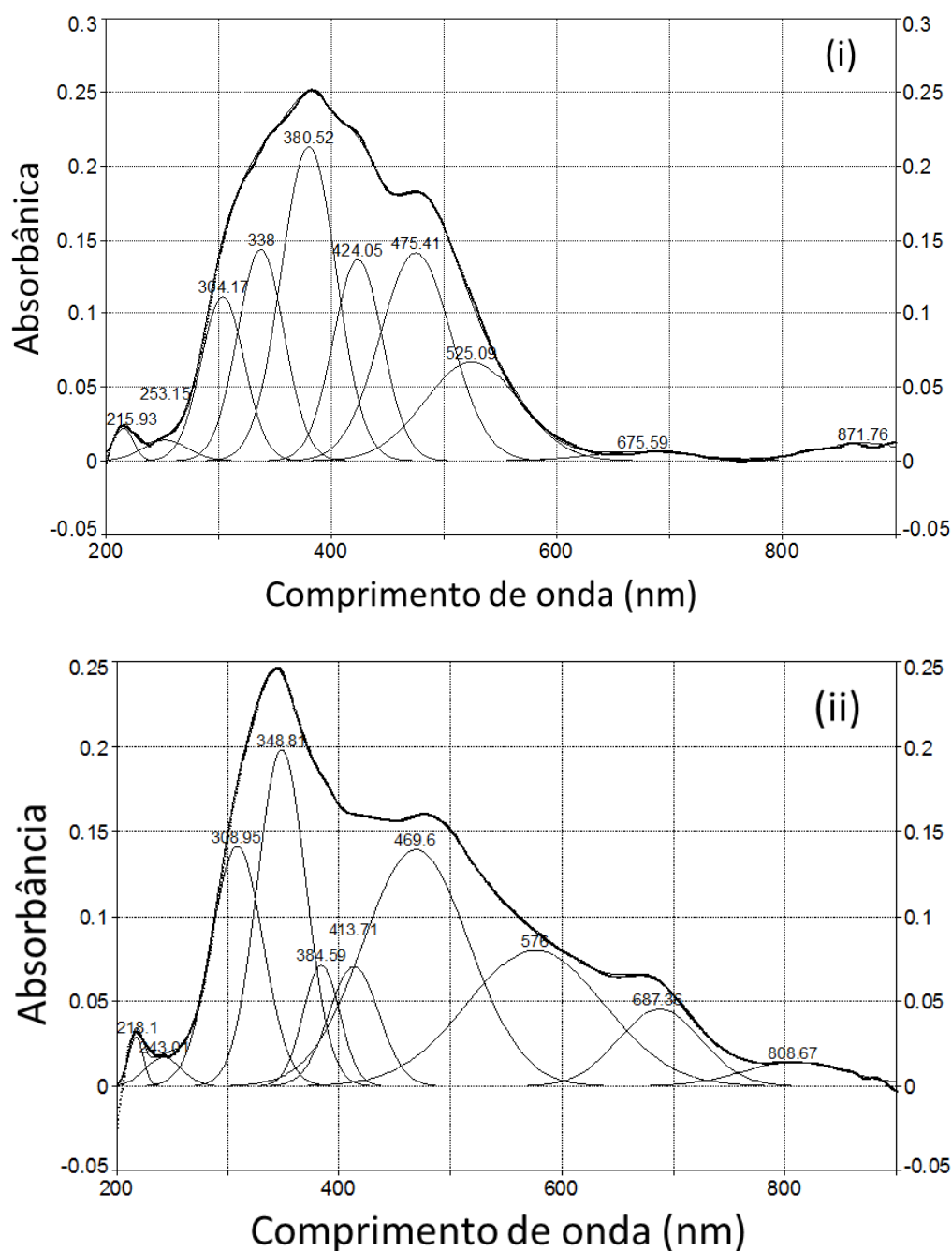
Com o objetivo de entender melhor o aumento da absorbância em várias regiões, tentar identificar os tipos de transições envolvidas, e eliminar a contribuição da banda LMCT da bentonita, foi feita a subtração do espectro da bentonita em relação aos espectros dos sólidos Bent- Fe^{2+} e Bent- Fe^{3+} , obtendo-se o espectro que representa apenas a contribuição da incorporação dos íons de ferro e, conseqüentemente, o aumento na absorbância e o possível surgimento de novas bandas. A Figura 3.11 apresenta o espectro de UV-vis do estado sólido que representa o aumento da intensidade de absorbância após a incorporação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Figura 3.11 Espectros de UV-vis do estado sólido obtidos pela subtração entre o espectro da bentonita e os espectros de (i) Bent- Fe^{2+} e (ii) Bent- Fe^{3+} .



Os espectros resultantes das subtrações e apresentados na Figura 3.11 foram submetidos à deconvolução com o objetivo de se obter as bandas de absorção e assim identificar os tipos de transições ocorridos. A Figura 3.12 apresenta a deconvolução dos espectros após a subtração espectral.

Figura 3.12 Deconvolução dos espectros da diferença de absorbância entre a bentonita e os sólidos (i) Bent-Fe²⁺ e (ii) Bent-Fe³⁺.



A semelhança entre os espectros, e consequentemente entre as bandas observadas para ambos os sólidos, pode indicar que os íons de ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) ao serem incorporados na bentonita foram convertidos à mesma espécie (provavelmente Fe³⁺). Bandas de absorção atribuídas às transições do Fe³⁺

que surgem a partir do estado fundamental ${}^6A_{1g}$ (S), foram observadas em ambos os sólidos e são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Transições referentes às bandas de absorção obtidas pela deconvolução dos espectros de UV-vis do estado sólido das bentonitas modificadas com íons de ferro.

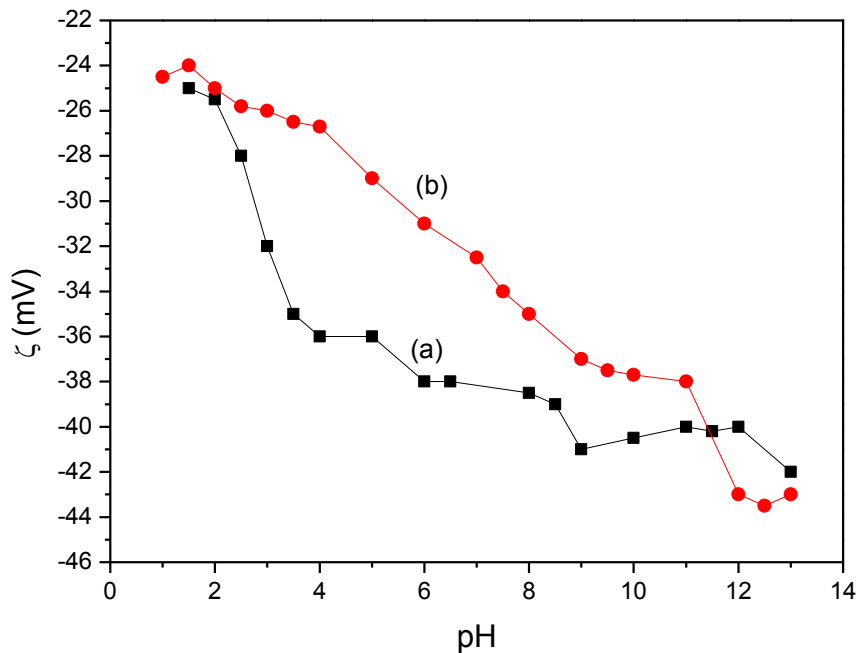
Bandas (nm)	Transições
215; 218	LMCT ($O^{2-} \rightarrow Si^{4+}$)
304; 308	${}^6A_{1g}$ (S) $\rightarrow$ ${}^4T_{1g}$ (P)
380; 384	${}^6A_{1g}$ (S) $\rightarrow$ ${}^4T_{2g}$ (D)
438; 448; 469; 475	${}^6A_{1g}$ (S) $\rightarrow$ ${}^4A_{1g}$ (G) + 4E_g (G)
525; 576	${}^6A_{1g}$ (S) $\rightarrow$ ${}^4T_{2g}$ (G)
687	${}^6A_{1g}$ (S) $\rightarrow$ ${}^4T_{1g}$ (G)

Fonte: Rao et al. (1996), Vieira et al. (2011), Sudari et al. (2013).

Os sólidos Bent-Co²⁺ e Bent-Zn²⁺ apresentaram um perfil de absorbância semelhante ao da bentonita sem quartzo, não sendo observado aumento de absorção nos espectros dos mesmos. Esse fato pode ser atribuído à ausência de cor pronunciada nesses sólidos (Figura 3.4), menores concentração dos metais nos sólidos formados e no caso do Zn²⁺ por não apresentar transições d-d.

3.4.7 Medidas de potencial zeta

Foram realizadas medidas de potencial zeta a fim de se obter o ponto de carga zero (PCZ) para os sólidos Bent-Fe²⁺ e Bent-Co²⁺ com o objetivo de verificar se houve modificação na carga superficial da bentonita após a incorporação dos íons de metais de transição cujos resultados são apresentados na Figura 3.13.

Figura 3.13 Medidas de potencial zeta (ζ) para (a) Bent-Fe²⁺ e (b) Bent-Co²⁺.

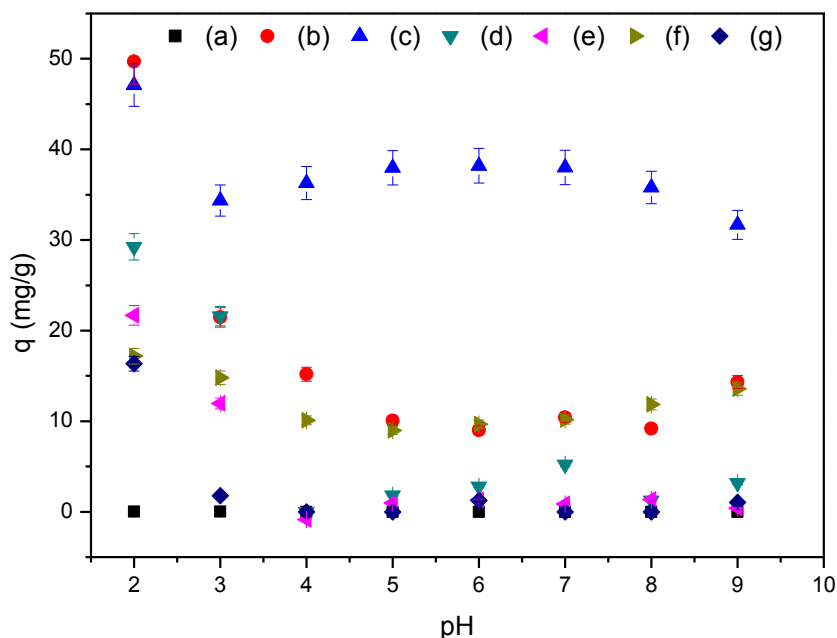
Observa-se na Figura 3.13 que os sólidos analisados não tiveram a carga da superfície modificada de negativa para positiva após a incorporação dos íons Fe²⁺ e Co²⁺, visto que em todos os valores de pH testados, o potencial zeta se apresenta negativo. Porém observa-se que à medida que o valor de pH diminui, há uma diminuição também no caráter negativo do potencial, passando de aproximadamente -43 mV em pH 13 para aproximadamente -25 mV em pH 1,0 para ambos os sólidos.

3.4.8 Ensaios de Adsorção

3.4.8.1 Efeito do pH

Geralmente a capacidade de adsorção de um adsorvente depende do pH do meio (FOURNIER et al., 2016; ELMOUBARKI et al., 2015). As isotermas de pH são apresentadas na figura 3.14.

Figura 3.14 Isotermas de pH para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN pela (a) bentonita sem quartzo e para os sólidos (b) Bent-Fe²⁺, (c) Bent-Fe³⁺, (d) Bent-Co²⁺, (e) Bent-Ni²⁺, (f) Bent-Cu²⁺ e (g) Bent-Zn²⁺. Condições: temperatura ambiente, 50 mg do adsorvente, concentração do corante 500 mg/L, agitação 200 rpm, 24 horas.



Observa-se na Figura 3.14 que a capacidade de adsorção dos híbridos para o corante azul de remazol RN sofreu influência significativa pela variação do pH e a melhor condição observada para todos os sólidos foi em pH 2,0.

A literatura indica que em baixos valores de pH há um aumento na quantidade adsorvida de corantes aniônicos pelo adsorvente. Isto ocorre provavelmente devido à atração eletrostática que ocorre entre os corantes aniônicos e a superfície do adsorvente que fica carregada positivamente devido à carga superficial positiva máxima do sólido (NGULUBE et al., 2017).

A forma iônica do corante em solução e a carga elétrica da superfície dos sólidos dependem do pH da solução. Sendo assim, a interação entre o corante e o adsorvente é afetada principalmente pela ionização/protonação de grupos funcionais presentes nas moléculas de corante e na superfície do adsorvente (SATHISHKUMAR et al., 2012). Em solução ácida, os grupos -OH da estrutura inorgânica dos híbridos podem se comportar como trocador aniônico favorecendo a interação de grupos sulfônicos presentes na molécula do corante com os grupos -OH da estrutura da bentonita (ADA et al., 2009; SILVA et al., 2016).

A bentonita bruta não apresentou nenhuma capacidade de adsorção do corante azul de remazol RN em nenhum dos valores de pH estudados. Porém, todos os sólidos trocados apresentaram capacidade de adsorção desse corante, indicando assim alguma contribuição da incorporação dos metais de transição na estrutura da bentonita no processo de adsorção.

Os sólidos que apresentaram melhores resultados em pH 2,0 foram o Bent-Fe²⁺ e o Bent-Fe³⁺, apresentando adsorção de 49,7 mg/g e 47,1 mg/g respectivamente, provavelmente devido à maior quantidade de metal incorporada e a maior presença de orbitais d disponíveis para possíveis coordenações. Na sequência os sólidos Bent-Co²⁺ (29,2 mg/g), Bent-Ni²⁺ (21,6 mg/g), Bent-Cu²⁺ (17,2 mg/g) e Bent-Zn²⁺ (16,3 mg/g).

Observa-se que os sólidos modificados com íons de ferro apresentaram praticamente o mesmo valor de adsorção, corroborando com o que já foi discutido no item 3.4.6, que indica que após a incorporação na bentonita eles se comportam da mesma maneira.

Esses resultados demonstram que mesmo sendo materiais pouco explorados na literatura quando comparados com híbridos inorgânicos/orgânicos em processos de adsorção, os mesmos podem ser interessantes para esse tipo de aplicação e, principalmente se tratando de uma aplicação subsequente da bentonita. Imagens do sólido Bent-Fe²⁺ após a adsorção do corante azul de remazol RN em diferentes valores de pH são apresentadas na Figura 3.15.

Figura 3.15 Imagens do sólido Bent-Fe²⁺ após adsorção do corante azul de remazol em diferentes valores de pH.



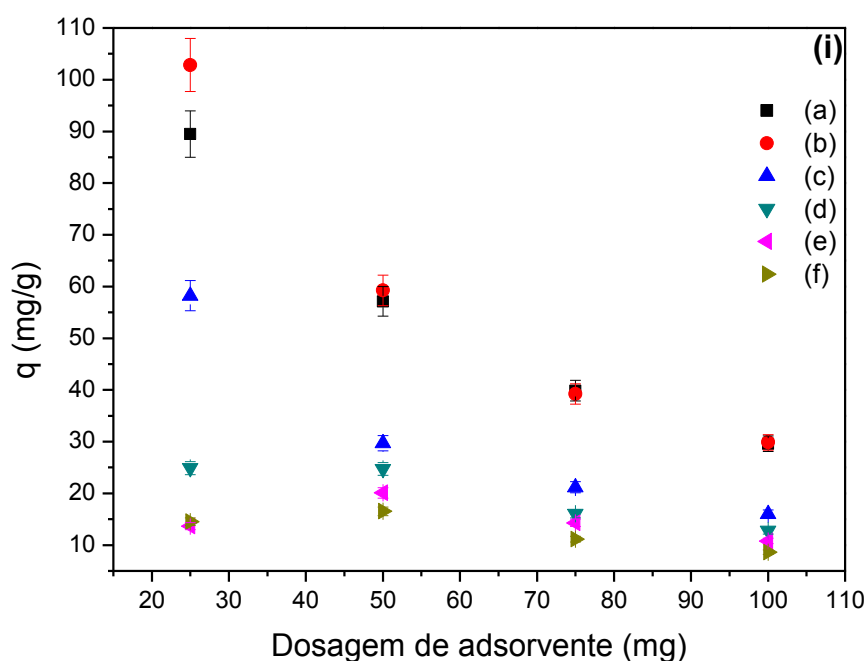
É possível observar na Figura 3.15 diferentes intensidades de azul dependendo do valor de pH utilizado, representando diferentes valores de adsorção com a variação do valor do pH do meio. Porém, percebe-se que em todos os valores houve adsorção do corante azul de remazol RN. Observa-se

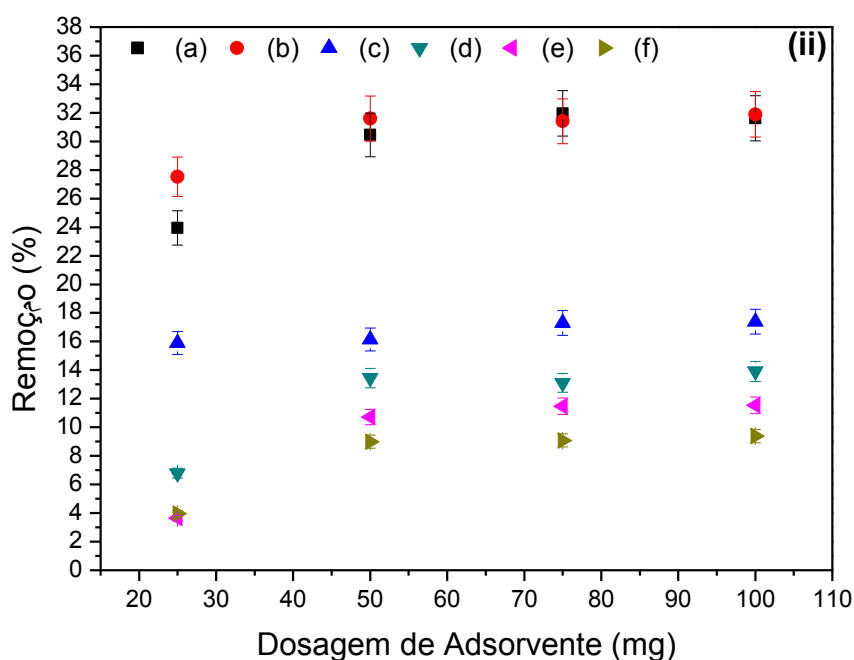
que em menores valores de pH a cor azul se apresenta mais intensa, corroborando assim com os resultados discutidos para as isotermas de pH.

3.4.8.2 Efeito da dosagem de adsorvente

A influência da massa de adsorvente na remoção do corante azul de remazol RN em solução é apresentada na Figura 3.16.

Figura 3.16 Efeito da dosagem do adsorvente para a capacidade de adsorção de corante aniônico azul de remazol RN para os sólidos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺ em (i) adsorção e (ii) porcentagem de remoção. Condições: temperatura ambiente, pH 2,0, concentração do corante 500 mg/L, agitação 200 rpm, 24 horas.





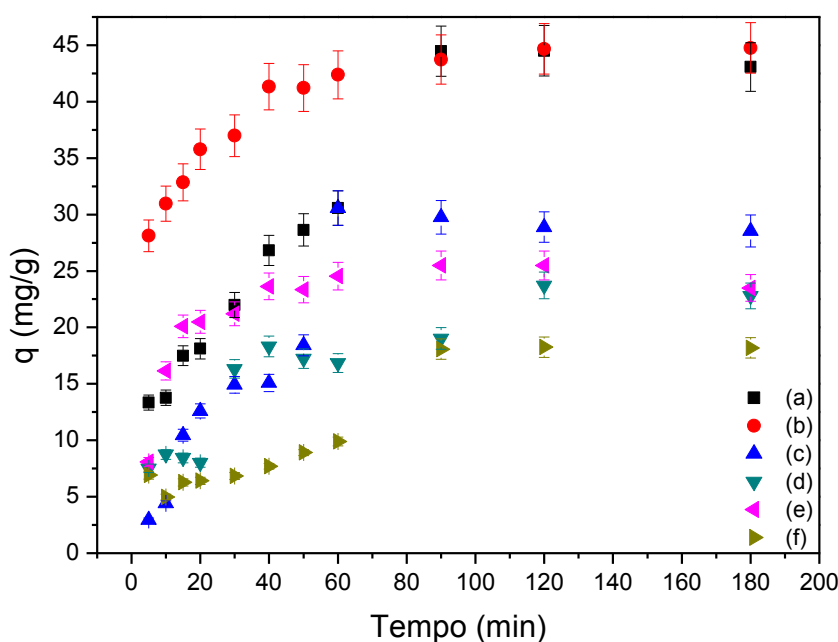
Observa-se na Figura 3.16 (ii), que o equilíbrio de dosagem de massa foi alcançado em 50 mg de adsorvente para todos os híbridos e que acima dessa massa, nas condições utilizadas, não se observa aumento significativo na porcentagem de remoção do corante azul de remazol RN.

As porcentagens de remoção observadas foram de 30,4% (Bent-Fe²⁺), 31,6% (Bent-Fe³⁺), 16,1% (Bent-Co²⁺), 13,4% (Bent-Ni²⁺), 10,7% (Bent-Cu²⁺) e 9,0% (Bent-Zn²⁺), cujos valores de adsorção em mg/g foram bastante semelhantes aos obtidos nas isotermas de pH para cada híbrido.

3.4.8.3 Efeito do tempo e cinética de adsorção

O efeito do tempo na adsorção do corante azul de remazol RN na bentonita sem quartzo e nos híbridos de metais de transição foi investigado e os dados obtidos são apresentados Figura 3.17.

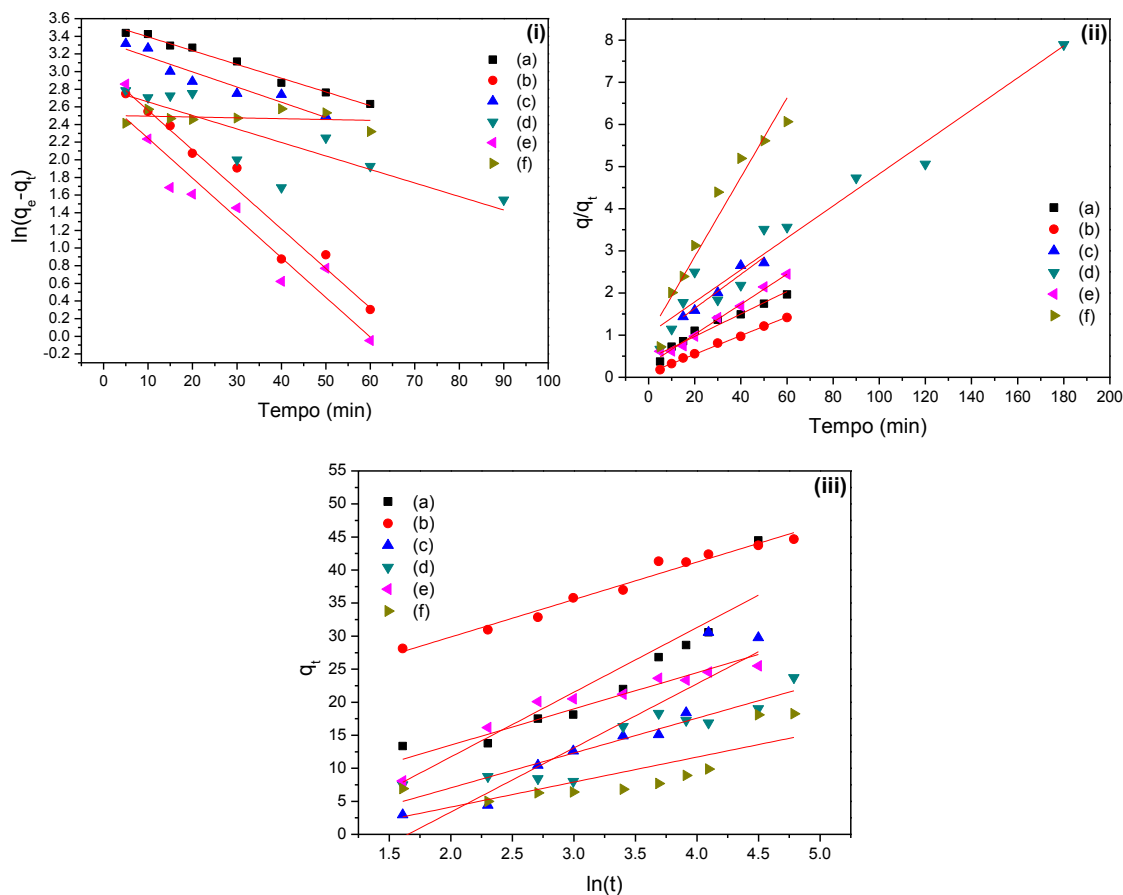
Figura 3.17 Isotermas de tempo para a capacidade de adsorção de corante azul de remazol RN para os híbridos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺. Condições: temperatura ambiente, pH 2,0, 50 mg de adsorvente, concentração do corante 500 mg/L, agitação 200 rpm.



Observa-se na Figura 3.17 que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros minutos de contato com o adsorvente, como já é reportado na literatura. Percebe-se que no tempo de 90 minutos todos os híbridos já atingiram o equilíbrio, apresentando uma adsorção de aproximadamente 44,5 mg/L (Bent-Fe²⁺), 43,7 mg/L (Bent-Fe³⁺), 30 mg/L (Bent-Co²⁺), 23,7 mg/g (Bent-Ni²⁺), 25,5 mg/g (Bent-Cu²⁺) e 18,0 mg/g (Bent-Zn²⁺).

Os dados experimentais obtidos da adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os resultados dos dados experimentais aplicados aos modelos propostos são apresentados na Figura 3.18 e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 3.5.

Figura 3.18 Ajustes lineares dos modelos cinéticos de (i) pseudo-primeira ordem, (ii) pseudo-segunda ordem e (iii) Elovich para os sólidos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺.



Percebe-se que, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem para todos os híbridos, conforme os valores encontrados para o R^2 mais próximos da unidade e os valores de q_{exp} que se mostraram mais próximos aos do q_{teo} para esse ajuste. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 3.5.

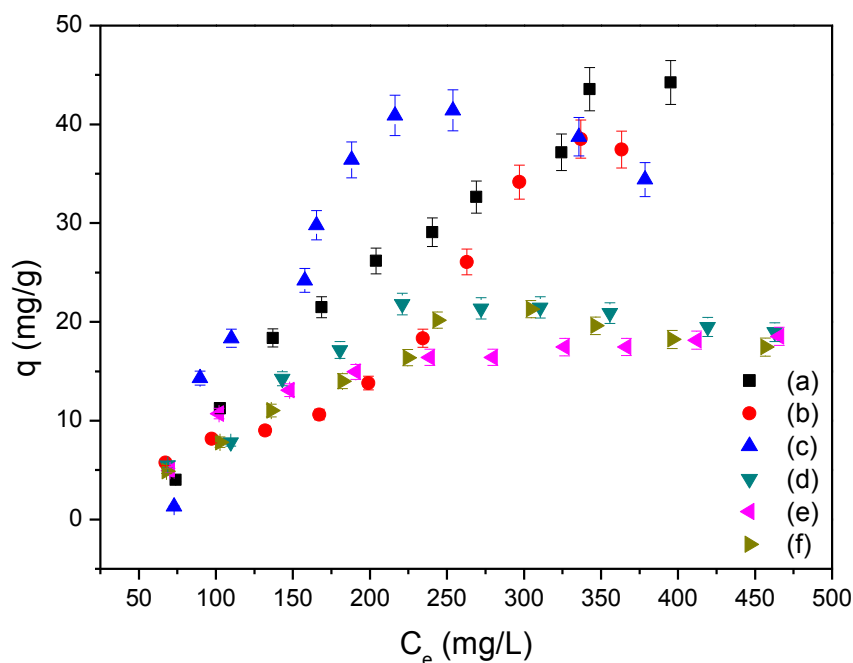
Tabela 3.5 Parâmetros cinéticos obtidos das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich em arranjo linear para adsorção do corante azul de remazol RN nos sólidos de bentonitas com metais de transição a temperatura ambiente e concentração do corante de 500 mg/L.

Pseudo-primeira ordem				
Híbridos	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, \text{teo}}$ (mg g ⁻¹)	K_1 10 ⁻² (min ⁻¹)	R^2
Bent-Fe ²⁺	44,4	34,8	1,55	0,9861
Bent-Fe ³⁺	44,8	20,3	4,48	0,9579
Bent-Co ²⁺	29,7	28,2	1,72	0,8977
Bent-Ni ²⁺	23,7	16,6	1,53	0,6901
Bent-Cu ²⁺	25,4	14,8	4,50	0,9057
Bent-Zn ²⁺	18,2	12,23	0,09	-0,1112
Pseudo-segunda ordem				
Híbridos	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{teo}}$ (mg/g)	K_2 10 ⁻² (g/mg.min)	R^2
Bent-Fe ²⁺	44,4	37,5	0,16	0,9539
Bent-Fe ³⁺	44,8	45,3	0,46	0,9960
Bent-Co ²⁺	29,7	24,8	0,19	0,9384
Bent-Ni ²⁺	23,7	26,4	0,13	0,9518
Bent-Cu ²⁺	25,4	28,0	0,41	0,9946
Bent-Zn ²⁺	18,2	10,6	0,89	0,9332
Elovich				
Híbridos	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	A (mg/g.min)	β (g mg ⁻¹)	R^2
Bent-Fe ²⁺	44,4	4,4	0,10	0,8097
Bent-Fe ³⁺	44,8	149,3	0,18	0,9708
Bent-Co ²⁺	29,7	1,9	0,10	0,8401
Bent-Ni ²⁺	23,7	2,7	0,19	0,8247
Bent-Cu ²⁺	25,4	8,7	0,18	0,8736
Bent-Zn ²⁺	18,2	305,5	0,26	0,5727

3.4.8.4 Efeito da concentração inicial do corante e equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio para o corante azul de remazol RN foram obtidas fixando o pH, massa de adsorvente e tempo pré-estabelecidos para cada híbrido e as mesmas são apresentadas na Figura 3.19.

Figura 3.19 Isotermas de concentração para a capacidade de adsorção de corante azul de remazol RN para os sólidos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺. Condições: temperatura ambiente, pH 2,0, 50 mg de adsorvente, agitação 200 rpm, tempo de 90 min.



Os resultados apresentados na Figura 3.19 demonstraram que a concentração inicial do corante influenciou na quantidade de corante adsorvido nos diferentes híbridos até que o equilíbrio fosse atingido. A saturação ocorreu numa concentração inicial de 450 mg/L, 450 mg/L, 400 mg/L, 350 mg/L, 450 mg/L e 350 mg/L e as retenções máximas foram de aproximadamente 44 mg/g, 39 mg/g, 41 mg/g, 21 mg/g, 18 mg/g e 21 mg/g para Bent-Fe²⁺, Bent-Fe³⁺, Bent-Co²⁺, Bent-Ni²⁺, Bent-Cu²⁺ e Bent-Zn²⁺ respectivamente.

Os dados obtidos a partir das isotermas de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH,

1907) e Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940), conforme as equações 2.5 a 2.7 apresentadas no Capítulo 2. Os ajustes lineares são apresentados na Figura 3.20 e os parâmetros resultantes estão resumidos na Tabela 3.6.

Figura 3.20 Ajustes lineares dos dados de equilíbrio para os modelos de (i) Langmuir, (ii) Freundlich e (iii) Temkin para os sólidos (a) Bent-Fe²⁺, (b) Bent-Fe³⁺, (c) Bent-Co²⁺, (d) Bent-Ni²⁺, (e) Bent-Cu²⁺ e (f) Bent-Zn²⁺.

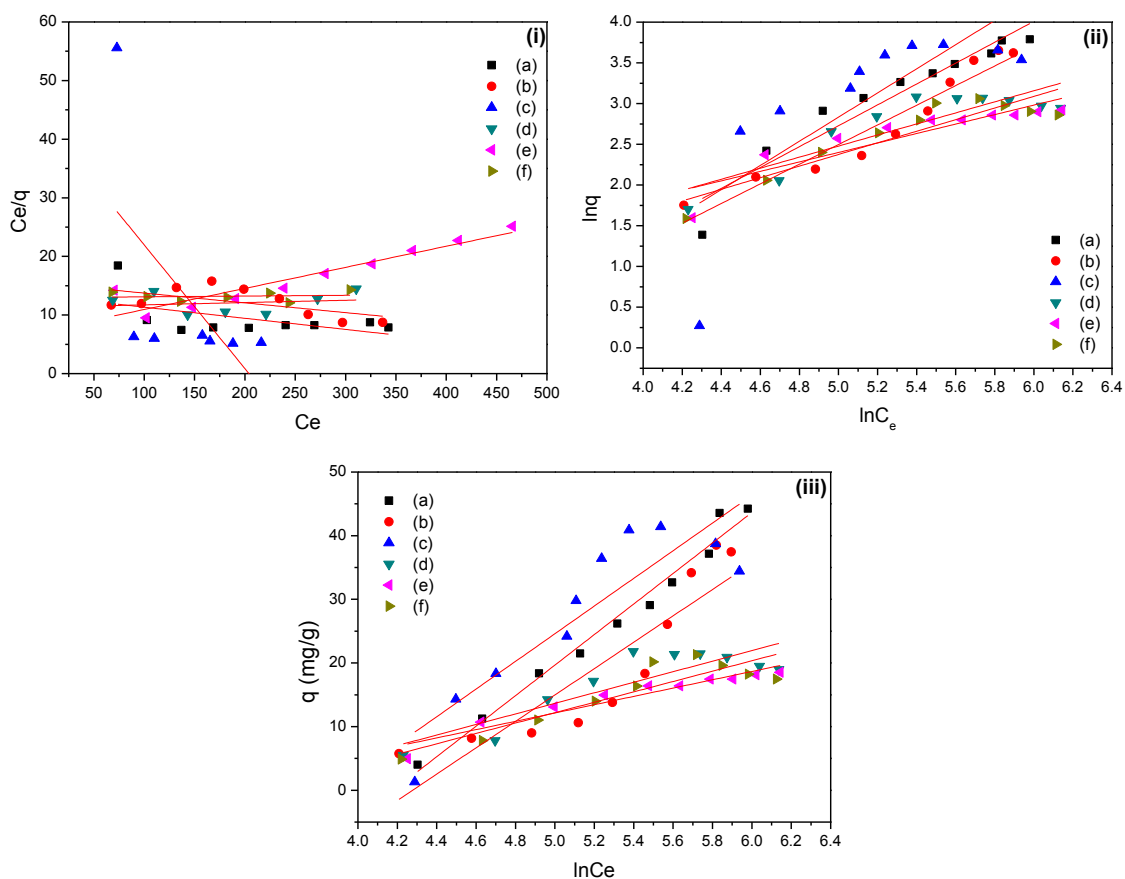


Tabela 3.6 Parâmetros de adsorção do corante azul de remazol RN nos híbridos sintetizados com bentonita e surfactantes, obtidos pelas equações de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir				
Híbridos	q _{exp} (mg/g)	q _{teo} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
Bent-Fe ²⁺	44,0	-52,9	-0,0014	0,1671
Bent-Fe ³⁺	39,0	-60,2	-0,0010	0,2595
Bent-Co ²⁺	41,0	-,4,7	-0,0049	0,2261
Bent-Ni ²⁺	21,0	255,7	0,0003	-0,1592
Bent-Cu ²⁺	18	27,8	0,0048	0,8626
Bent-Zn ²⁺	21	-5,6	-0,0138	-0,1785
Freundlich				
Híbridos	n _F	K _F (mg/g)(mg/L) ^{-1/n}	R ²	
Bent-Fe ²⁺	0,0001	0,03	0,9058	
Bent-Fe ³⁺	0,8289	0,03	0,9216	
Bent-Co ²⁺	0,6744	0,01	0,5422	
Bent-Ni ²⁺	1,4729	0,40	0,7312	
Bent-Cu ²⁺	1,7212	0,60	0,7869	
Bent-Zn ²⁺	1,4029	0,30	0,8207	
Temkin				
Híbridos	b _T	A _T	R ²	
Bent-Fe ²⁺	103,3	0,02	0,9800	
Bent-Fe ³⁺	119,5	0,01	0,7822	
Bent-Co ²⁺	114,0	0,02	0,7631	
Bent-Ni ²⁺	299,0	0,03	0,7225	
Bent-Cu ²⁺	379,6	0,04	0,9162	
Bent-Zn ²⁺	303,7	0,03	0,9190	

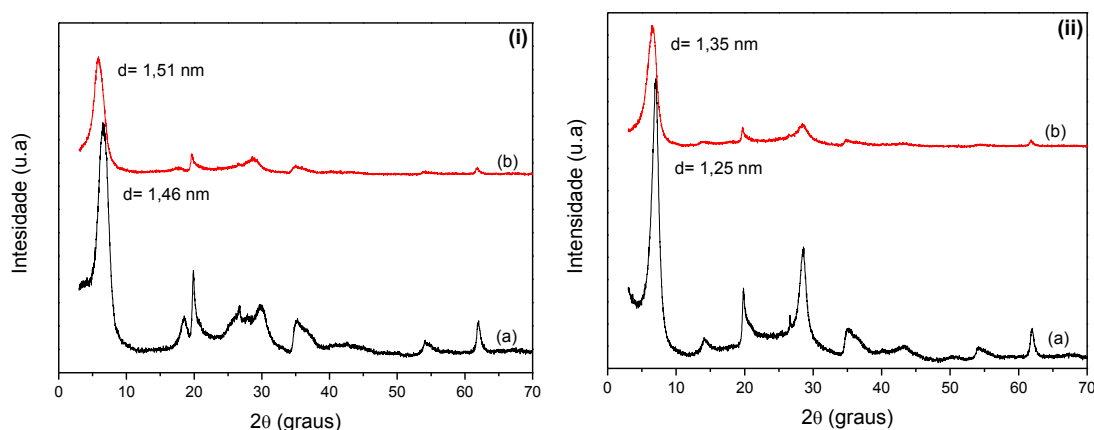
Observa-se, nos resultados na Tabela 3.6, que os dados de adsorção foram ajustados a diferentes modelos de equilíbrio, fato que evidencia as diferenças apresentadas por cada sólido e a complexidade desses sistemas dependendo do tipo de íon metálico incorporado e essas diferenças

provavelmente influenciam no mecanismo de adsorção do corante aniônico azul de remazol RN.

Os processos com Bent-Fe²⁺, Bent-Cu²⁺ e Bent-Zn²⁺ foram melhores ajustados ao modelo de Temkin, o híbrido Bent-Fe³⁺ foi melhor ajustado ao modelo de Freundlich e os híbridos Bent-Co²⁺ e Bent-Ni²⁺ não se ajustaram adequadamente a nenhum dos modelos aplicados.

A Figura 3.21 apresenta os padrões de DRX para os sólidos que apresentaram melhores valores de adsorção, Bent-Fe²⁺ e Bent-Fe³⁺ e para os mesmos após a adsorção do corante azul de remazol RN.

Figura 3.21 Padrões de DRX para (i) Bent-Fe²⁺ e (ii) Bent-Fe³⁺, (a) antes e (b) após a adsorção do corante azul de remazol RN.



É possível observar, na Figura 3.21, que a estrutura da montmorillonita foi preservada após o processo de adsorção do corante azul de remazol RN. Porém, percebe-se que houve um aumento do espaçamento basal para ambos os híbridos após a adsorção do corante, fato que pode ser indicativo da adsorção de moléculas do corante na região interlamelar da montmorillonita.

3.4.9 Mecanismo de interação híbrido/corante

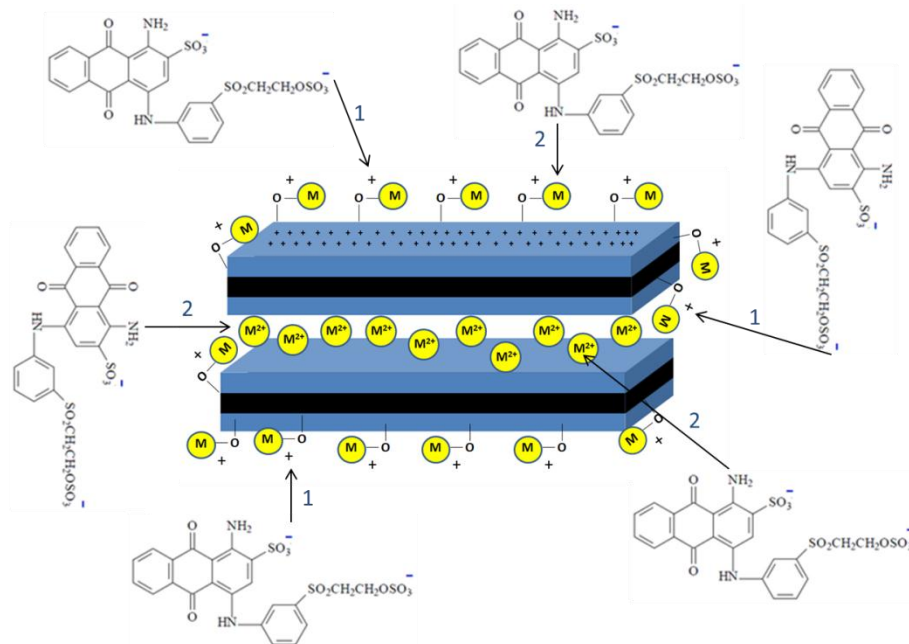
Os dados obtidos sugerem que mais de um mecanismo de interação entre os sólidos modificados com metais de transição e o corante aniônico azul de remazol RN podem ter ocorrido. Um desses possíveis mecanismos é a interação da carga negativa do corante aniônico com a carga positiva gerada pela incorporação dos metais de transição nos sítios de borda

($\text{Si-OH} + \text{M}^{2+} = \text{Si-OM}^+$) da montmorillonita. Nesse mecanismo, provavelmente a quantidade de sítios disponíveis seria menor, visto que de acordo com a literatura e já discutido neste capítulo, a incorporação dos metais de transição em sítios de borda é menor do que na região interlamelar por troca iônica.

Outro possível mecanismo seria a coordenação de moléculas do corante aos íons de metais de transição incorporados tanto nos sítios de bordas, como na região interlamelar da bentonita, o que se mostrou possível mediante o aumento do espaçamento basal do sólido modificado após a adsorção do corante. Pode ter ocorrido também uma possível interação do tipo íon-dipolo entre os íons de metal e os dipolos presentes na molécula do corante.

Uma ilustração do mecanismo de interação proposto para os sólidos de bentonita com metais de transição e o corante aniônico azul de remazol RN é apresentada na Figura 3.22.

Figura 3.22 Mecanismos de interação entre bentonitas modificadas com metais de transição e o corante aniônico azul de remazol RN.



- 1 - Atração eletrostática entre a carga negativa do corante e a carga positiva gerada pela incorporação dos metais
 2 - Ligações coordenadas entre os átomos de nitrogênio presentes no corante com os orbitais d dos metais incorporados

Fonte: Próprio autor

3.5 CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas nos sólidos demonstraram incorporação eficiente dos íons de metais de transição na estrutura da bentonita. A eficiência e ocorrência da troca iônica foi demonstrada nos padrões de DRX e também pela análise de sódio nos sobrenadantes das soluções utilizadas no processo de troca.

Os padrões de DRX apresentaram um aumento do espaçamento basal da montmorillonita pela incorporação dos íons metálicos. Porém, esse aumento não seguiu a tendência do volume do raio hidratado dos íons incorporados e a análise dos sobrenadantes demonstrou a presença do íon Na^+ , provavelmente oriundo do processo de troca iônica.

Os resultados do FRX, TG e UV-Vis do estado sólido também evidenciaram a formação dos sólidos modificados, nos quais porcentagens dos metais incorporados foram observadas na composição dos mesmos após o processo de troca iônica. Maiores perdas de massa atribuídas à água de hidratação foram verificadas para todos os sólidos trocados e foi também observada uma maior intensidade nas bandas relacionadas às transições eletrônicas de alguns sólidos e o surgimento de novas bandas características dos metais incorporados.

Observou-se que os metais de transição podem ter sido incorporados por diferentes mecanismos, entre eles a adsorção por troca iônica ou nos sítios de bordas da bentonita. A bentonita sódica não apresentou adsorção do corante aniônico azul de remazol RN, porém todos os sólidos modificados apresentaram. Os sólidos modificados com íons de ferro foram os que demonstraram maior eficiência de adsorção nas condições estudadas (provavelmente ambos os sólidos apresentaram a espécie Fe^{3+}) e o pH 2,0 foi o mais eficiente para todos os sólidos testados. Os dados experimentais foram melhores ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, porém a diferença entre cada sólido levou a diferentes ajustes nos modelos de equilíbrio.



Capítulo 4

Bentonitas silanizadas e enriquecidas com nitrogênio e enxofre para a obtenção de materiais hidrofóbicos

RESUMO

Este capítulo teve como objetivo obter bentonitas silanizadas utilizando o silano 3-cloropropiltrimetoxissilano e posterior reação com as moléculas orgânicas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol para aplicação como materiais hidrofóbicos. Foi utilizada uma bentonita sódica natural e uma KSF comercial que foram submetidas ao processo de silanização por dois diferentes métodos de síntese (convencional e em micro-ondas). Os sólidos obtidos foram caracterizados por FTIR, análise elementar de CHN, análise termogravimétrica (TG) e DRX. As caracterizações demonstraram a não eficiência do método em micro-ondas nas condições utilizadas, porém o método convencional em um tempo de 72 horas apresentou eficiência de silanização para ambos os tipos de argila, sendo que os melhores resultados foram observados para a argila KSF. Os espectros FTIR, após a reação de silanização, apresentaram novas bandas características de compostos orgânicos, como por exemplo, bandas em aproximadamente 2955 cm^{-1} e 1445 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico C-H e deformação angular dos grupos CH_3 , respectivamente. As análises termogravimétricas apresentaram perda de massa referente à decomposição da matéria orgânica e esses resultados foram confirmados por análise elementar de CHN, indicando assim uma reação de silanização eficiente. A efetivação das reações subsequentes também foi sugerida pelas caracterizações realizadas, nas quais os espectros de FTIR apresentaram novas bandas atribuídas a ligações do tipo N-H e as análises termogravimétricas demonstraram maior perda de massa referente à decomposição de matéria orgânica, quando comparado com os sólidos apenas silanizados. Esses resultados foram confirmados pela análise elementar de CHN que demonstrou a presença de nitrogênio nos sólidos após as reações subsequentes. As medidas de ângulo de contato indicaram a formação de materiais hidrofóbicos e o híbrido obtido com a molécula 2-tiazoline-2-tiol se mostrou mais hidrofóbico.

Palavras-chave: Bentonita, silanização, reação subsequente, materiais hidrofóbicos.

4.1 INTRODUÇÃO

A silanização de superfícies de argilominerais, também conhecida como enxerto de silano, tem despertado bastante atenção ao longo do tempo devido às propriedades obtidas após esse processo, geralmente permitindo variadas possibilidades de aplicações (HE et al., 2013; BEE et al., 2018). Um processo de silanização bem sucedido dependerá de fatores importantes, como por exemplo, o tipo de argilomineral utilizado (reatividade de sua superfície, geralmente determinada pela densidade de hidroxilas), as características do silano (número de grupos funcionais e configuração) e as condições de reação (tipo de solvente, temperatura, tempo de reação, entre outras) (HE et al., 2013). Uma vez ocorrido o enxerto, a formação da ligação covalente entre o silano e a superfície do argilomineral permite a imobilização da molécula orgânica na matriz inorgânica (FONSECA e AIROLDI, 2003; BEE et al., 2018). A Tabela 1.4 do capítulo 1 deste trabalho apresenta diferentes tipos de silanos que foram imobilizados em bentonitas.

As bentonitas sódicas apresentam como uma de suas características uma boa capacidade de expansão (BERGAYA et al., 2013) e devido a esse fato o enxerto do silano além de ocorrer na superfície externa e regiões de borda, também pode ocorrer na região interlamelar. Porém de acordo com a literatura, as regiões de bordas têm se mostrado mais favoráveis (PARK et al., 2004; HE et al., 2013). A silanização de argilas também possibilita a incorporação de outras moléculas orgânicas na estrutura das mesmas, como é o caso deste trabalho (BEE et al., 2018), possibilitando assim a introdução de grupos funcionais especiais que tendem a reagirem com o silano enxertado no argilomineral através de ligações covalentes (HE et al., 2013), melhorando a seletividade do material para algumas reações e como consequência ampliando o campo de aplicação dos mesmos (BERGAYA et al., 2006).

Entre os vários tipos de silanos, os clorossilanos são bastante utilizados na silanização de argilas para realização de reações subsequentes com o intuito de se ancorar outros tipos de moléculas orgânicas que apresentem grupos funcionais de interesse (BEE et al., 2018). Nesse caso, o cloro presente no silano por ser um bom átomo abandonador será substituído por um átomo presente na molécula que se deseja ancorar e assim a ligação é efetivada.

Neste trabalho foram utilizadas as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol como moléculas de interesse na reação subsequente à silanização. Uma vez ancoradas nas bentonitas silanizadas, essas moléculas apresentam sítios básicos de nitrogênio e enxofre que podem ser interessantes para diferentes tipos de aplicações e assim os sólidos resultantes poderão ser aplicados, por exemplo, na adsorção de corantes, de metais tóxicos e de fármacos, pois as mesmas apresentam propriedades quelantes e de coordenação (EVANGELISTA et al., 2007; ABBEHAUSEN et al., 2011; ABBEHAUSEN et al., 2016). Outra possível aplicação é como material hidrofóbico, uma vez que o aumento da organofilização e os tipos de átomos presentes nas moléculas podem conferir e/ou aumentar o grau hidrofóbico dos materiais obtidos.

O 2-aminotiazol é um monômero heterocíclico importante e versátil, extremamente aplicado em vários campos da química e amplamente utilizado na síntese de diferentes tipos de medicamentos, sendo conhecido por suas aplicações farmacológicas e atividade biológica (anticancerígeno, anti-inflamatório, antiviral, antimicrobiano, etc.) (DAS et al., 2016; MA et al., 2018; REZANIA et al., 2018; ZHU et al., 2018). O núcleo tiazol dessa molécula contém um anel heterocíclico de cinco membros com a presença de enxofre e nitrogênio e também pode ser encontrado em vários produtos naturais, como é no caso da estrutura da vitamina B1 (DAS et al., 2016). O 2-tiazoline-2-tiol também apresenta um anel heterocíclico de cinco átomos com a presença de nitrogênio e enxofre que podem funcionar com doadores de elétrons e os seus derivados são bastante aplicados no setor farmacêutico e também no setor industrial (CHEN et al., 2004; RABIE et al., 2012). Em solução o 2-tiazoline-2-tiol pode apresentar um equilíbrio tautomérico que origina duas formas (tione e tiole), podendo no estado sólido haver formação de dímeros entre formas tione (RABIE et al., 2012; TENG et al., 2015, ABBEHAUSEN et al., 2016).

Os materiais hidrofóbicos têm despertado muito interesse nos últimos anos, devido a suas propriedades de repelir água, impermeabilidade, autolimpeza, antiaderência e anticorrosiva, podendo ser utilizados na melhoria da eficiência de materiais aplicados em diferentes áreas, como por exemplo, em materiais refratários resistentes à corrosão, materiais utilizados na separação eficiente de água e óleo, materiais isolantes, materiais flocculantes, tecidos, para-brisas autolimpantes, dispositivos microfluídicos antidrenagem,

recobrimento de fármacos higroscópicos, membranas para dessalinização, materiais antigelo, etc. (DONG et al., 2015; WANG et al., 2015, ELLINAS et al., 2017; GUMFEKAR e SOARES, 2018).

Alguns materiais hidrofóbicos têm sido sintetizados utilizando-se argilas modificadas com moléculas orgânicas, como por exemplo, flocculantes à base de argila para utilização no tratamento de água (GUMFEKAR e SOARES, 2018); compósito aerogel à base de argila com características hidrofóbicas, podendo reduzir até cinco vezes a absorção de umidade quando comparado a aerogeis à base de argilas comuns, apresentando elevado isolamento térmico, sendo atrativos na construção civil e como materiais isolantes (MADYAM et al., 2017); compósito magnético com montmorillonita hidrofóbica para a remoção de bisfenol A (BPA) de ambientes aquáticos (SALEHINIA et al., 2016); compósitos magnéticos hidrofóbicos utilizando bentonita para a adsorção de nitrogênio e enxofre (MAMBRINI et al., 2013), entre outros. Sendo assim, é de grande interesse o desenvolvimento de materiais hidrofóbicos partindo de materiais abundantes e de baixo custo como as bentonitas.

Diante ao exposto, o trabalho descrito neste capítulo teve como objetivo sintetizar e caracterizar bentonitas silanizadas com o silano 3-cloropropiltrimetoxissilano e, através de reações subsequentes, ancorar as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol, obtendo sólidos com características hidrofóbicas ainda não explorados na literatura.

4.2 OBJETIVOS

4.2.1 Objetivo geral

- ✓ Sintetizar e caracterizar bentonitas silanizadas com o silano 3-cloropropiltrimetoxissilano e posteriormente realizar reações subsequentes com as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol para a obtenção de materiais hidrofóbicos.

4.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a eficiência da silanização em diferentes argilominerais;
- ✓ Avaliar fatores que possam influenciar o processo de silanização (métodos de síntese, tempo de reação, temperatura);
- ✓ Obter derivados de bentonita através da reação dos sólidos silanizados com moléculas contendo centros de N e S;
- ✓ Verificar se os híbridos sintetizados apresentam características hidrofóbicas.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Materiais

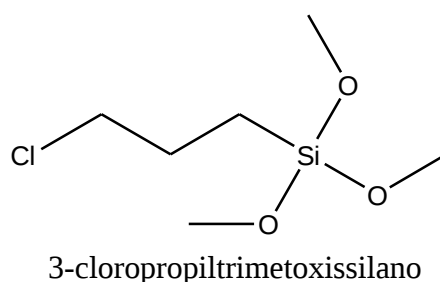
Neste estudo foram utilizados dois tipos de argilas, uma bentonita sódica (Bent) cujas características e composição química já foram apresentadas no capítulo 2 e uma argila montmorillonita-KSF (KSF) comercial que foi obtida da empresa Sigma-Aldrich.

A composição química da KSF também foi determinada por reação com uma mistura de ácidos minerais (HF/HCl) e obtida por espectroscopia de absorção atômica, apresentando os seguintes constituintes: SiO₂ (49,9%%), Al₂O₃ (14,43%), Fe₂O₃ (3,18%), Na₂O (0,14%), MgO (3,17%), K₂O (0,28%) e CaO (0,39 %).

A utilização dessas diferentes argilas teve como objetivo a comparação de eficiência de silanização em argilas com áreas superficiais específicas e quantidade de grupos silanóis diferentes, uma vez que a KSF é comercializada, após passar por um processo de ativação ácida (H₂SO₄), provocando na mesma a dissolução de alguns metais constituinte e consequentemente levando a um aumento de sua área superficial específica como também dos grupos silanóis disponíveis.

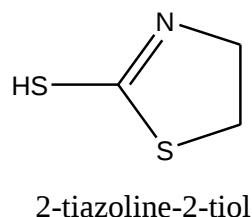
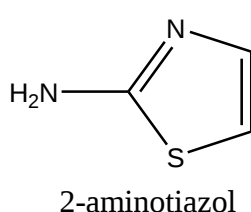
O silano utilizado foi o 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) (C₆H₁₅ClO₃Si, MM= 198,72 g/mol) obtido na Sigma-Aldrich, com 97% de pureza e com estrutura molecular apresentada na Figura 4.1.

Figura 4.1 Estrutura molecular do 3-cloropropiltrimetoxissilano



As moléculas utilizadas na reação subsequente à silanização foram a 2-aminotiazol ($C_3H_4N_2S$, MM = 100,14 g/mol) obtida na Sigma-Aldrich com 97% de pureza e a 2-tiazoline-2-tiol ($C_3H_5NS_2$, MM = 119,21 g/mol), também obtida da Sigma-Aldrich com 98% de pureza. A estrutura molecular de ambas as moléculas são apresentadas na Figura 4.2.

Figura 4.2 Estrutura molecular da 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol.



O solvente utilizado na reação de silanização e nas reações subsequentes foi o solvente orgânico xileno (C_8H_{10} , MM= 106,17 g/mol) obtido na Sigma-Aldrich com 99,5% de pureza.

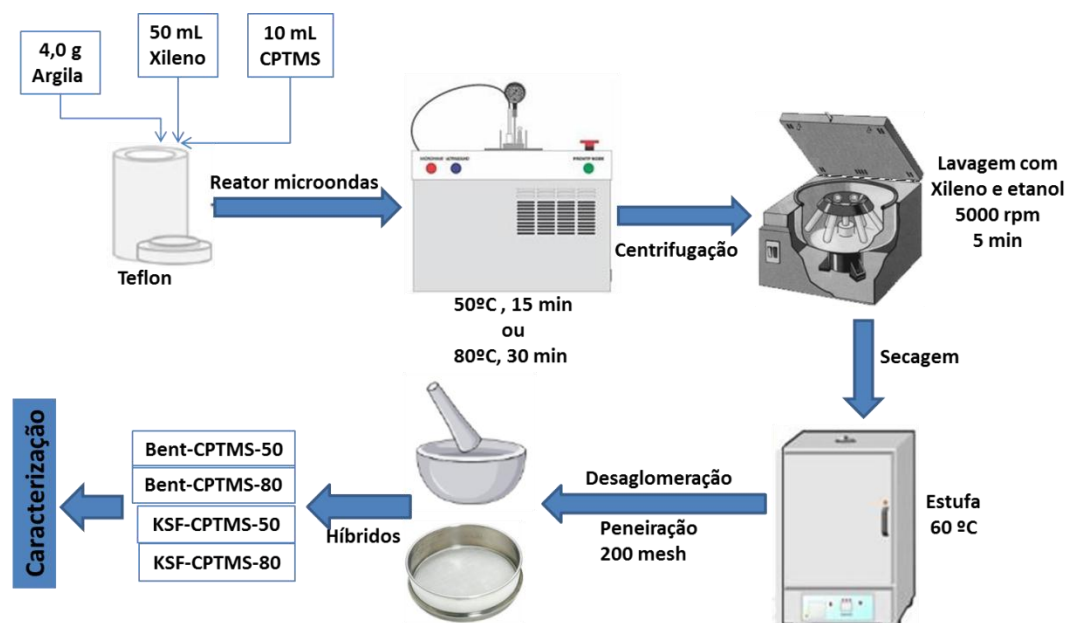
4.3.2 Reação com o silano

Antes da reação as argilas foram colocadas em estufa a 100 °C com o objetivo de remover água fisicamente adsorvida e assim evitar possíveis processos de oligopolimerização e hidrólise do silano. O processo de silanização foi realizado por dois métodos distintos: reação assistida por micro-ondas e reação convencional.

Na reação assistida por micro-ondas foram utilizados 4 g de argila previamente seca, misturados a 50 mL de xileno em copo de teflon e adicionado 10 mL do silano. A mistura foi levada ao reator de micro-ondas em

temperatura de 50 °C durante 15 min e outra reação a 80 °C por 30 min (o reator de micro-ondas utilizado está descrito no Capítulo 2 deste trabalho). Após o tempo de reação, o sólido obtido foi lavado uma vez com o xileno e em seguida mais 5 vezes com etanol e posteriormente foram secos em estufa a 60 °C, desaglomerados, peneirados em peneira de 200 mesh, caracterizados e nomeados Bent-CPTMS-50, Bent-CPTMS-80, KSF-CPTMS-50 e KSF-CPTMS-80. Um esquema experimental da reação de silanização por síntese assistida por micro-ondas é apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 Esquema experimental da reação de silanização por síntese em micro-ondas.

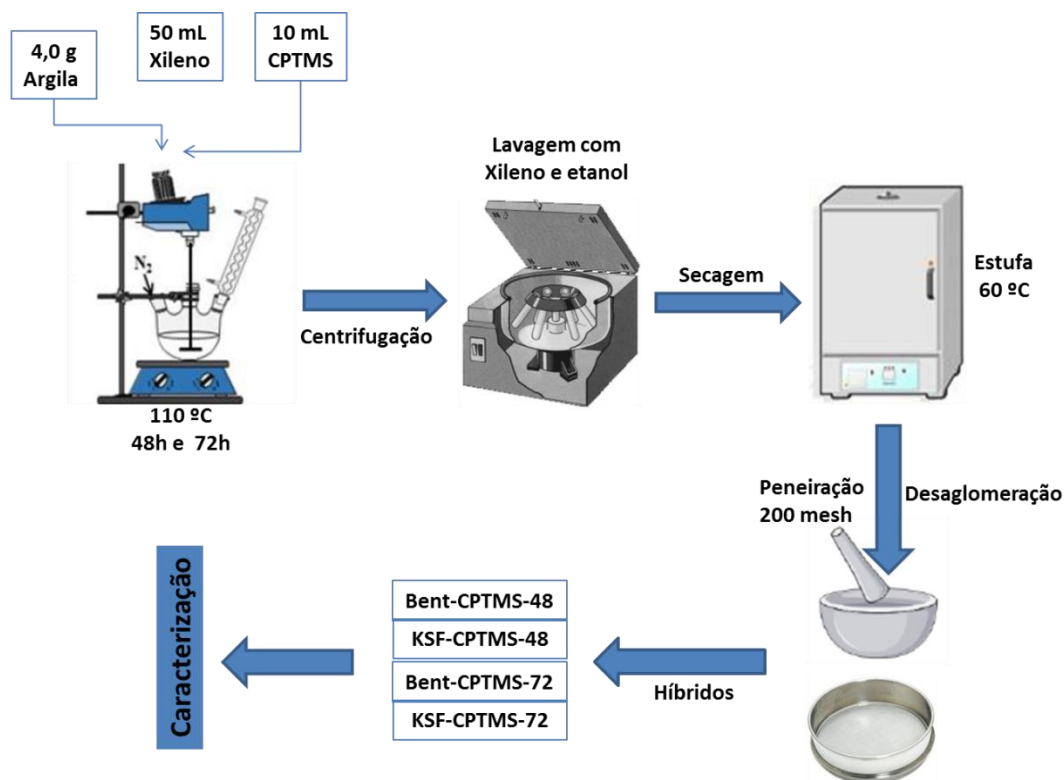


No processo de silanização por reação convencional, foram utilizados 4 g da argila previamente seca e adicionado 50 mL do solvente xileno e 10 mL do silano em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL. O sistema reacional foi mantido sob agitação mecânica e refluxo durante o tempo de 48 h e 72 h a 110 °C em atmosfera de nitrogênio.

Os sólidos obtidos foram lavados uma vez com xileno e posteriormente mais cinco vezes com etanol, secos em estufa a 60 °C, desaglomerados, peneirados em peneira de 200 mesh, caracterizados e nomeados Bent-CPTMS-48, KSF-CPTMS-48, Bent-CPTMS-72, KSF-CPTMS-72. Um esquema

experimental da reação de silanização convencional é apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 Esquema experimental da reação de silanização por rota convencional.



4.3.3 Reações subsequentes com 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol.

Os sólidos resultantes do processo de silanização das argilas reagiram com 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol, em que foi utilizado 0,8 g de cada molécula dissolvidos em 50 mL de xileno sob agitação constante em temperatura de 50 °C. Após a total dissolução, a mistura foi acrescentada a 2 g da argila silanizada em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL e colocado sob agitação mecânica, refluxo e atmosfera de nitrogênio a 110 °C por 24 h. Os sólidos obtidos nesse processo foram separados por centrifugação, lavados com xileno e etanol, secos a 60 °C, desaglomerados, peneirados em peneira de 200 mesh, caracterizados e nomeados de KSF-CPTS-AT e KSF-CPTS-TT.

4.3.3 Caracterização

As argilas brutas e as modificadas foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e o grau de organofuncionalização foi determinado com base na análise elementar de CHN. Os equipamentos e métodos utilizados em cada caracterização estão descritos no item 2.2.4 do Capítulo 2.

4.3.4 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade dos híbridos foi verificada pelo teste de molhabilidade, a qual pode ser estudada a partir de diferentes técnicas experimentais. Neste trabalho foi utilizada uma das técnicas mais conhecidas, a qual utiliza uma elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida, para posteriormente o ângulo de contato entre a gota e a superfície ser calculado (WANG et al., 2015; ELLINAS et al., 2017).

Através do ângulo de contato (θ), foi possível avaliar a molhabilidade da água sobre a superfície dos híbridos. O ângulo de contato foi medido através da distribuição de uma gota, de aproximadamente 10 μL , de água deionizada por uma pipeta de precisão (ecopipette 0,5-10 μL , CAPP, Dinamarca) sobre a superfície das amostras. Fotografias padronizadas das gotículas foram obtidas através de uma câmera digital (CANON EOS REBEL T3i, lente Vivitar 100 mm autofocus Macro, no modo manual, ISSO 100, regulagem de obturador 1/80 e diafragma f22) montada em um tripé, em que foram registradas imagens no momento da liberação da gota e após o contato imediato da mesma com as amostras.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Reações de silanização

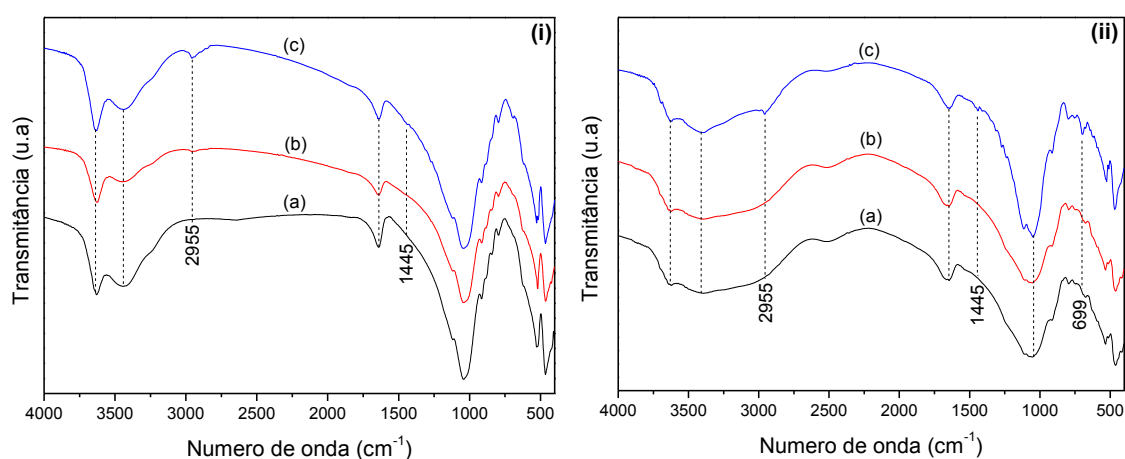
Os resultados referentes à silanização por reação em micro-ondas não serão apresentados, uma vez que a reação de silanização por síntese assistida por micro-ondas nas condições utilizadas não foi favorecida, não ocorrendo

assim o enxerto das moléculas do silano na matriz das argilas. Esse fato evidencia a dificuldade de reação do silano 3-cloropropiltrimetoxissilano na superfície da montmorillonita e talvez por esse motivo a literatura ainda seja restrita em relação a essa reação. Porém, a silanização pelo método convencional foi obtida com eficiência.

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

Os espectros FTIR para as argilas brutas e para as silanizadas pelo método convencional em 48 h e 72 h são apresentados na Figura 4.5.

Figura 4.5 Espectros de FTIR para (i) Bent e (ii) KSF, ambas na forma (a) bruta e silanizada por reação convencional durante (b) 48 h e (c) 72 h.



Observa-se na Figura 4.5 que o esqueleto inorgânico das argilas, tanto da bentonita sódica como da KSF, não sofreu alteração após a reação de silanização nas duas condições apresentadas (vibrações já apresentadas e discutidas nos capítulos anteriores). Porém, é possível observar uma diferença na banda em aproximadamente 3630 cm^{-1} atribuída ao estiramento das unidades de OH estruturais e na banda em aproximadamente 3440 cm^{-1} atribuída às vibrações de OH, devido à presença de água de hidratação e na região interlamelar (MADEJOVÁ et al., 1998; PETIT E MADEJOVÁ, 2013), quando se comparam as duas argilas utilizadas.

Observa-se que na argila KSF aparece apenas uma única banda mais larga e mais intensa na região citada, provavelmente devido ao tratamento ácido ao qual foi submetida, ocasionando a substituição dos cátions trocáveis da região interlamelar por prótons e assim a diminuição de água nessa região e, conseqüentemente, da banda a ela atribuída e, em contra partida, também ocasionou o aumento dos grupos -OH estruturais o que aumentaria a intensidade da banda atribuída aos mesmos (D'AMICO et al., 2014).

Observa-se que os híbridos sintetizados em 48 h, para ambos os tipos de argila, não apresentaram diferença nos espectros de FTIR quando comparados com as argilas brutas, ou seja, não apresentaram nenhuma nova banda de vibração que pode ser atribuída a grupos orgânicos presentes na estrutura do silano, indicando assim o provável não ancoramento do silano nas argilas nesse tempo de reação, ou seja, apresentando comportamento semelhante à síntese realizada em micro-ondas.

No entanto, nos híbridos sintetizados no tempo de 72 h observa-se uma nova banda em aproximadamente 2955 cm^{-1} em ambos os híbridos, banda essa atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-H presente no 3-cloropropiltrimetoxissilano e outra banda em aproximadamente 1445 cm^{-1} , também em ambos os híbridos, atribuída à deformação angular dos grupos CH_3 também presentes no silano, indicando a necessidade de um maior tempo de reação para que o 3-cloropropiltrimetoxissilano se ligue à estrutura da argila.

Essas novas bandas, oriundas provavelmente da incorporação do silano na estrutura das argilas, já foram apresentadas e atribuídas a esses tipos de estiramentos em vários trabalhos na literatura quando diferentes tipos de silanos são incorporados na estrutura de argilas (ZHU et al., 2007; SILVA et al., 2011; HUANG et al., 2013; SU et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014; QIN et al., 2014; ROMANZINI et al., 2015a; TRAN et al., 2015).

Vale salientar que a banda observada em 1445 cm^{-1} é mais pronunciada no híbrido KSF-CPTMS-72 podendo ser um indicativo de um maior ancoramento do silano neste híbrido. Observa-se também uma banda bem pronunciada em aproximadamente 699 cm^{-1} no híbrido KSF-CPTMS-72, que pode ser atribuída à deformação fora do plano de grupos C-H (SU et al., 2013).

4.4.1.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os híbridos silanizados.

Os resultados de CHN são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Valores obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos obtidos da modificação de argilas com o 3-cloropropiltrimetoxissilano.

Híbridos	C		H		N	
	%	mmol/g	%	%	mmol/g	
Bent	0,11	0,09	1,94	-	-	
KSF	0,07	0,05	2,20	-	-	
Bent-CPTMS-72	3,12	2,6	1,42	-	-	
KSF-CPTMS-72	8,31	6,9	2,65	-	-	

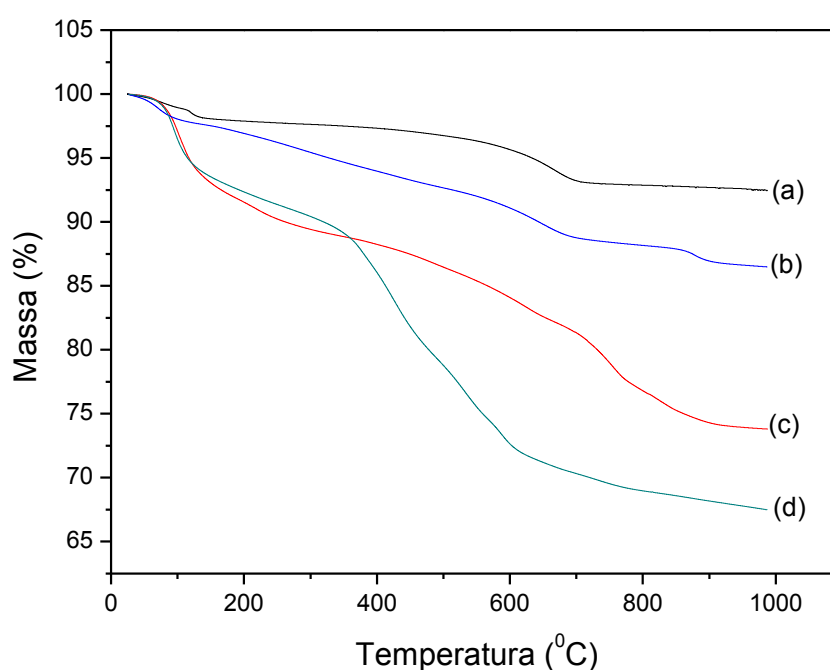
Observa-se na Tabela 4.1 que as argilas brutas apresentaram apenas traços de carbono e não apresentaram nenhuma porcentagem de nitrogênio, visto que esses elementos não fazem parte da composição das mesmas. Porém, os híbridos sintetizados com o silano apresentaram uma porcentagem considerável de carbono na composição, indicando que o ancoramento do 3-cloropropiltrimetoxissilano ocorreu para ambos os tipos de argila e, como já esperado, os híbridos também não apresentaram nenhuma porcentagem de nitrogênio na composição, uma vez que o silano utilizado não apresenta átomos de nitrogênio em sua composição.

O híbrido Bent-CPTMS-72 apresentou 3,12% (2,6 mmol/g) de carbono e o híbrido KSF-CPTMS-72 apresentou 8,31% (6,9 mmol/g) de carbono. Sendo assim, a argila KSF foi mais favorável à reação de silanização com o 3-cloropropiltrimetoxissilano, uma vez que apresentou porcentagem de carbono superior ao dobro da apresentada pelo híbrido Bent-CPTMS-72 e esse fato pode ser atribuído à maior área superficial apresentada pela argila KSF, bem como uma maior quantidade de grupos silanóis disponíveis para o ancoramento do silano, como observado em outros trabalhos na literatura que utilizaram argilas que passaram por um tratamento ácido (HE et al, 2002; SHEN et al., 2009; D'AMICO et al., 2014).

4.4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 4.6 apresenta as curvas termogravimétricas para as argilas brutas utilizadas e para os híbridos obtidos pela reação de silanização e os valores de perda de massa e as temperaturas em que os eventos ocorrem são apresentados na Tabela 4.2.

Figura 4.6 Curvas termogravimétricas (TG) para (a) Bent, (b) Bent-CPTMS-72, (c) KSF, (d) KSF-CPTMS-72.



Observa-se na Figura 4.6 que a porcentagem de perda de massa nas argilas brutas antes da reação de silanização é bem menor que após a mesma, indicando a eficiência da incorporação do silano nas suas estruturas e assim corroborando com os resultados apresentados na análise elementar de CHN na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos híbridos sintetizados.

Híbridos	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Total perda de massa (%)
Bent	I	32 – 98	1,1	7,3
	II	98 – 287	1,2	
	III	287 – 853	5,0	
Bent-CPTMS	I	23 – 135	2,0	14,0
	II	135 – 498	6,0	
	III	498 – 780	4,0	
	IV	780 – 980	2,0	
KSF	I	29 – 188	8,0	25,0
	II	188 – 337	3,0	
	III	337 – 916	14,0	
KSF-CPTMS	I	26 – 245	8,0	32,0
	II	245 – 488	12,0	
	III	488 – 697	10,0	
	IV	697 – 947	2,0	

A primeira e última etapa de perda de massa já foram discutidas nos capítulos anteriores. Em relação à última etapa de perda de massa, relacionada à desidroxilação, percebe-se que a mesma é menos pronunciada para os híbridos silanizados do que para as argilas brutas. Esse fato pode ser justificado pelo consumo dos grupos hidroxilas pela reação com o silano, sendo mais uma evidência da formação de ligações covalentes entre o silano e a superfície das argilas (SU et al., 2013).

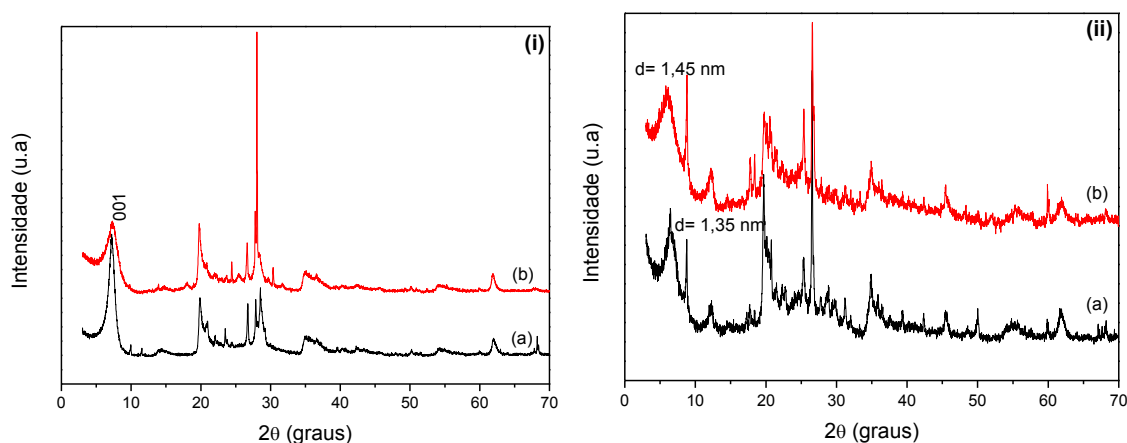
A segunda e terceira perdas de massa observadas para ambos os híbridos são atribuídas à decomposição do silano enxertado, pois perdas de massa nesse intervalo de temperatura evidenciam esse fato (BEE et al., 2018). A segunda perda apresentada por ambos pode ser atribuída à decomposição do silano adsorvido na superfície da argila, intercalado na região interlamelar ou ligado às bordas das camadas, enquanto que a terceira perda pode ser atribuída ao silano ligado covalentemente na superfície da argila (HE et al.,

2005; SILVA et al., 2011; SU et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014; MAHMOUD et al., 2016). Sendo assim, os resultados evidenciam a reação de silanização das argilas bem sucedida e estão de acordo com os resultados apresentados na análise de CHN que demonstraram um maior ancoramento do silano na argila KSF.

4.4.1.4 Análises de DRX

Os padrões de difração de raios X para as argilas brutas (Bent e KSF) e para os híbridos silanizados (Bent-CPTMS e KSF-CPTMS) são apresentados na Figura 4.7.

Figura 4.7 Padrões de DRX para (i) Bent e (ii) KSF na forma (a) bruta e (b) silanizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano.



As características do padrão de DRX do argilomineral montmorillonita já foram apresentadas e bem discutidas nos capítulos anteriores deste trabalho. É possível observar na Figura 4.7 que a KSF apresenta padrão de DRX com picos menos definidos e mais alargados do que os padrões da Bent, o que pode ser atribuído ao tratamento ácido pelo qual passou a KSF. Como consequência desse tratamento o argilomineral tem sua cristalinidade diminuída devido às alterações nas folhas octaédricas e tetraédricas por causa da dissolução de metais constituintes (KOMADEL et al., 2016).

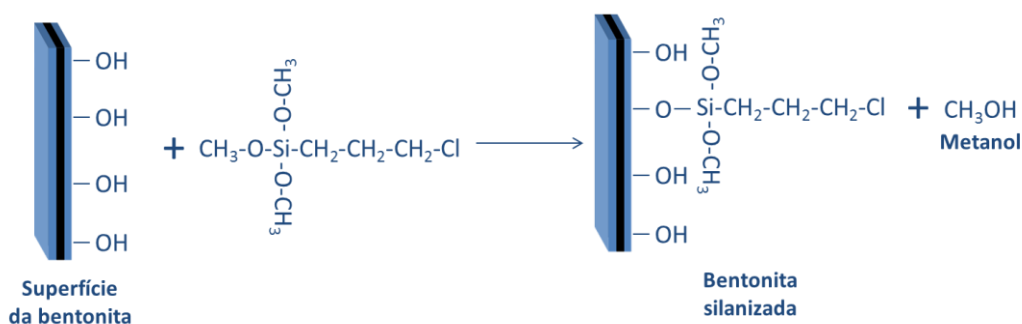
Observa-se que a Bent-CPTMS-72 não apresentou alterações visíveis no seu padrão de DRX quando comparado com a bentonita bruta e o espaçamento basal aparentemente não foi alterado, sendo indicativo de que o

ancoramento do silano pode ter ocorrido apenas na superfície da bentonita. No entanto, percebe-se uma diminuição no valor de 2θ (001) para a KSF-CPTMS-72 quando comparado com a KSF e, conseqüentemente, um aumento do espaçamento basal, passando de 1,35 nm na KSF para 1,45 nm na KSF-CPTMS-72, podendo assim ser indicativo de que além do ancoramento do silano na superfície da KSF, pode ter havido também a intercalação na região interlamelar (SILVA et al., 2011; BEE et al., 2018).

Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos com diferentes tipos de silanos e os autores também atribuíram esse fato à intercalação de parte do silano na região interlamelar (SU et al., 2013; ROMANZINI et al., 2015a; ASGARI et al., 2017; ASGARI et al., 2018).

Um esquema da reação entre o 3-cloropropiltrimetóxisilano e a superfície das argilas levando em consideração uma ligação monodentada está apresentado na Figura 4.8.

Figura 4.8 Esquema de reação entre o 3-cloropropiltrimetóxisilano e a superfície da argila por ligação monodentada.



4.4.2 Reações subsequentes à silanização

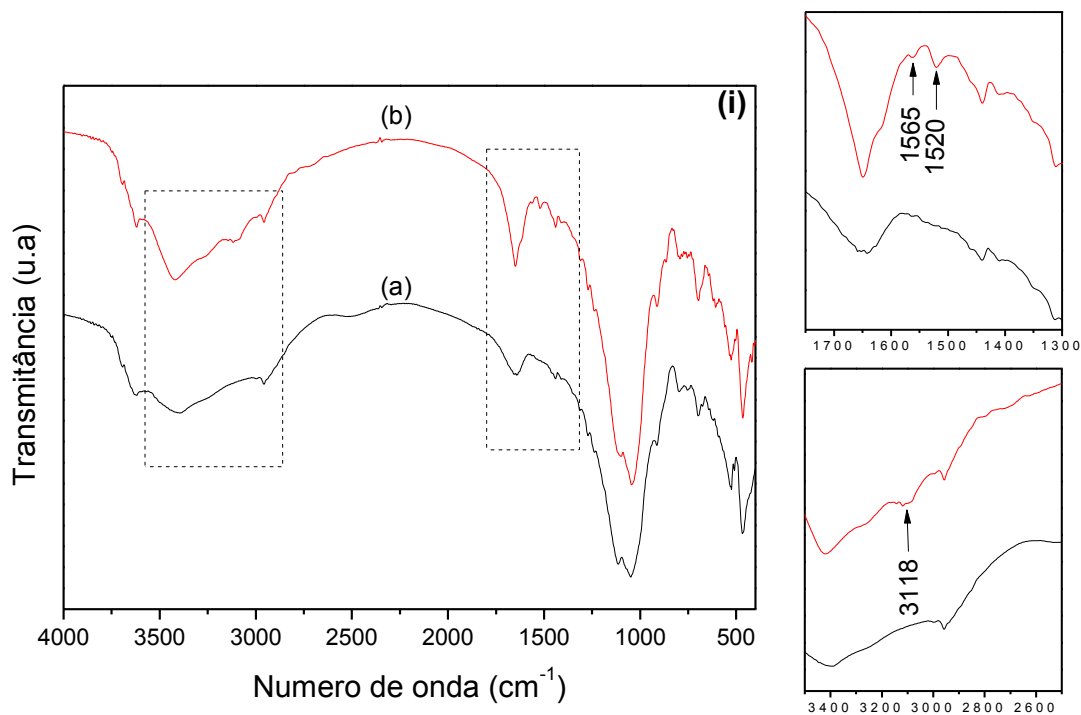
Após as caracterizações realizadas nos híbridos silanizados terem confirmado o ancoramento das moléculas do silano na estrutura de ambas as argilas, percebeu-se que o ancoramento foi mais eficiente na argila KSF e, por esse motivo, optou-se por utilizar o híbrido KSF-CPTMS-72 como sólido de partida para a realização das reações subsequentes com as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol, uma vez que, esse sólido silanizado

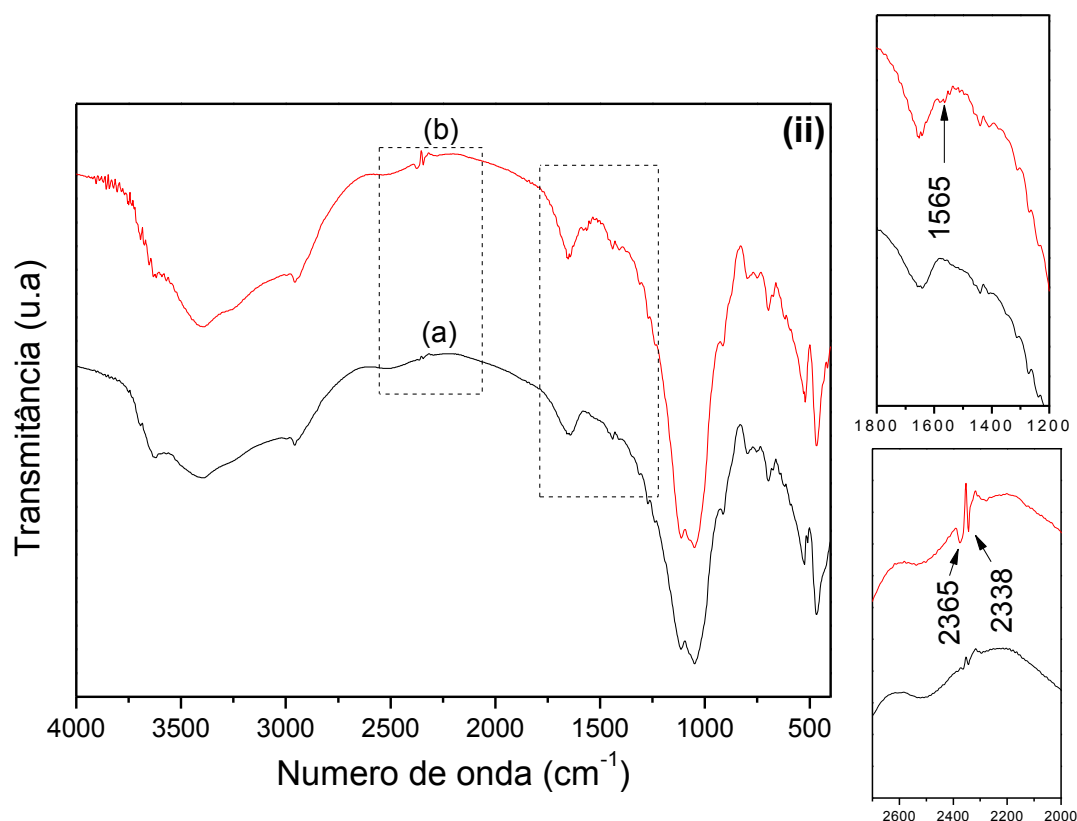
possivelmente apresenta mais sítios ativos disponíveis para a reação com as moléculas citadas.

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

Os espectros FTIR para o híbrido KSF-CPTMS antes e após as reações subsequentes com as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol formando os híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT são apresentados na Figura 4.9.

Figura 4.9 Espectros de FTIR para (i) reação com 2-aminotiazol e (ii) reação com 2-tiazoline-2-tiol, como (a) KSF-CPTMS e (b) KSF-CPTMS após reação subsequente.





É possível observar na Figura 4.9 que os espectros FTIR dos híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT, assim como no híbrido apenas silanizado KSF-CPTMS, também apresentaram as bandas características do esqueleto inorgânico da argila, bem como as bandas apresentadas após a incorporação do silano em aproximadamente 2955 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹, 699 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações C-H, deformação angular CH₃ e deformação C-H fora do plano, respectivamente.

Após as reações subsequentes e, conseqüentemente, a possível incorporação das moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol no híbrido silanizado, foi possível observar o surgimento de uma nova banda em ambos os híbridos em aproximadamente 1565 cm⁻¹ atribuída à vibração de deformação simétrica da ligação N-H (HA et al., 2010; SILVA et al., 2011; BERTUOLI et al., 2014) e mais duas novas bandas no híbrido KSF-CPTMS-AT, uma em aproximadamente 3118 cm⁻¹ atribuída ao estiramento N-H e outra em aproximadamente 1520 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C-N (ABBEHAUSEN et al., 2011) e também atribuída ao estiramento C=N (EVANGELISTA et al., 2007).

No sólido KSF-CPTMS-TT foram observadas duas novas bandas discretas em aproximadamente 2365 cm^{-1} e 2338 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento dos grupos S-H presentes na estrutura da molécula subsequente (TT). Mesmo sendo relatado que a banda característica dessa ligação é observada em aproximadamente 2580 cm^{-1} , a literatura reporta que se a molécula estiver na forma dimérica a força da ligação é modificada e a banda aparecerá em menor valor de número de onda (EVANGELISTA et al., 2007).

O surgimento dessas novas bandas evidencia a ocorrência da formação dos híbridos desejados e, conseqüentemente, a ligação das moléculas subsequentes à silanização.

4.4.2.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os híbridos silanizados e posteriores reações subsequentes.

Os resultados obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Valores obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT.

Híbridos	C		H		N		AT/TT
	%	mmol/g	%	%	mmol/g	mg/g	
KSF-CPTMS	8,31	6,9	2,65	-	-	-	
KSF-CPTMS-AT	11,27	9,40	2,60	3,00	2,14	107,14	
KSF-CPTMS-TT	9,65	8,04	2,63	0,85	0,61	72,72	

Os resultados de CHN corroboram com os dos padrões de FTIR que indicaram a formação efetiva dos híbridos desejados através das reações subsequentes realizadas. Percebe-se um aumento da porcentagem de carbono presente em cada híbrido, passando de 8,31% na matriz silanizada KSF-CPTMS para 11,27% e 9,65% em KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT, respectivamente.

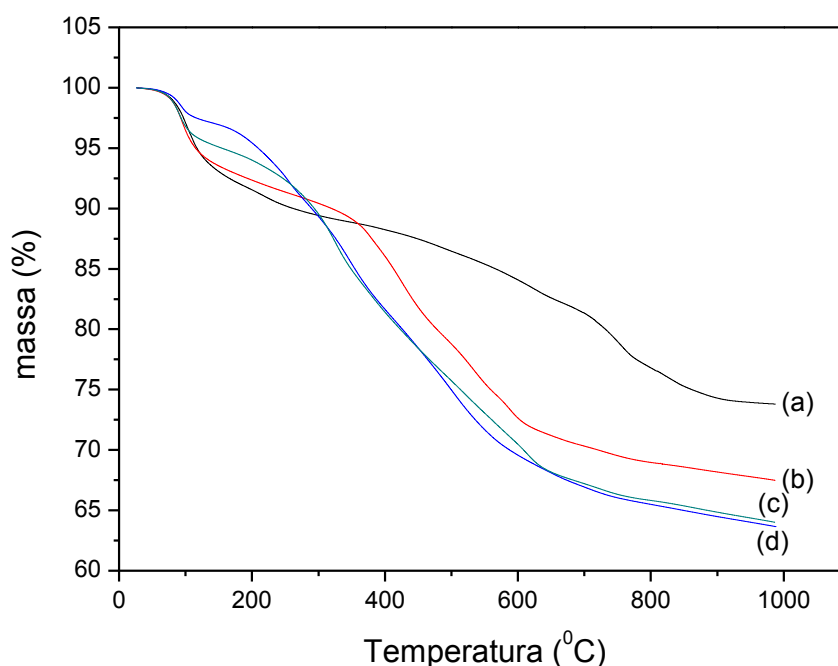
A matriz silanizada KSF-CPTMS não tinha apresentado nitrogênio, porém após as reações subsequentes foi observada a presença de nitrogênio

numa porcentagem de 2,14% para o KSF-CPTMS-AT e de 0,61% para o KSF-CPTMS-TT comprovando a ocorrência da reação. Pelos resultados observados é constatado que a molécula 2-aminotiazol (107,14 mg/g) teve mais grupos ligados por grama da matriz silanizada do que a molécula 2-tiazoline-2-tiol (72,72 mg/g).

5.4.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

Com o objetivo de se avaliar um possível aumento de perda de massa nos sólidos obtidos após a reação subsequente à silanização, foi realizada a análise termogravimétrica (TG) e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 4.10 e posteriormente comparadas com a KSF bruta e a silanizada.

Figura 4.10 Curvas termogravimétricas (TG) para (a) KSF, (b) KSF-CPTMS-72, (c) KSF-CPTMS-TT, (d) KSF-CPTMS-AT.



É possível perceber na Figura 4.10 que os híbridos KSF-CPTS-AT e KSF-CPTS-TT apresentaram uma maior perda de massa do que a matriz silanizada KSF-CPTMS, indicando uma eficiente reação subsequente à silanização. Observa-se também que o híbrido KSF-CPTS-AT apresentou

maior perda de massa do que o KSF-CPTS-TT, enfatizando os resultados apresentados pela análise de CHN. As porcentagens de perda de massa e as faixas de temperaturas em que os eventos ocorrem são apresentadas na Tabela 4.4. Os resultados para KSF e KSF-CPTMS-72 já foram apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.4 Etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria dos híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT.

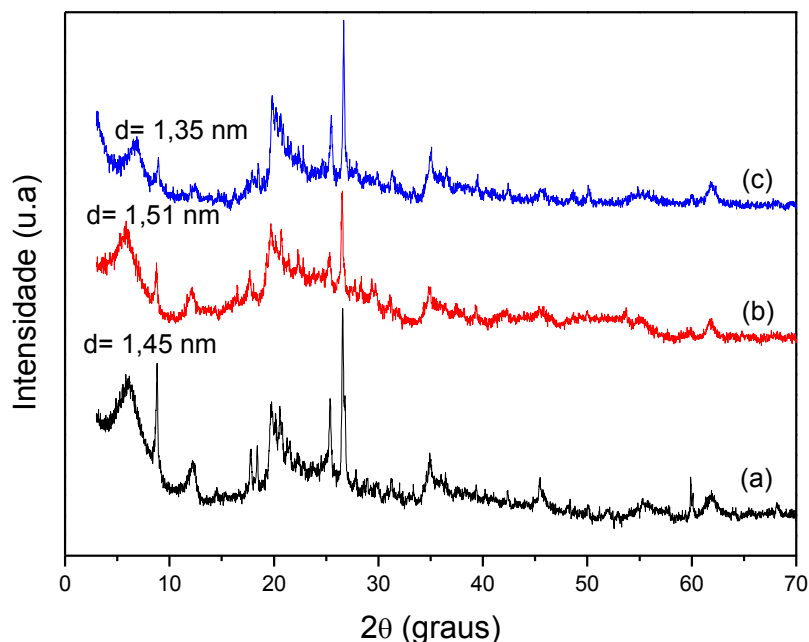
Híbridos	Eventos	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Total perda de massa (%)
KSF-CPTMS-AT	I	26 – 138	3,0	36,0
	II	138 – 410	16,0	
	III	410 – 681	14,0	
	IV	681 – 892	3,0	
KSF-CPTMS-TT	I	26 – 151	5,0	35,0
	II	151 – 485	19,0	
	III	485 – 681	9,0	
	IV	681 – 897	2,0	

Observa-se na Tabela 4.4 que a perda total de massa após as reações subsequentes à silanização aumentou de 32% na matriz silanizada (KSF-CPTMS) para 36% e 35% nos híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT, respectivamente. O aumento da perda total de massa foi pequeno, porém vale salientar que quando são consideradas apenas as perdas referentes à matéria orgânica (segundo e terceiro eventos), percebe-se um aumento significativo passando de 22% na matriz silanizada para 30% em KSF-CPTMS-AT e 28% em KSF-CPTMS-TT.

4.4.2.4 Análise de DRX

Os padrões de DRX para KSF silanizada e para os sólidos após as reações subsequentes com as moléculas 2-aminotiazol e 2-tiazoline-2-tiol são apresentados na Figura 4.11.

Figura 4.11 Padrões de DRX para (a) KSF-CPTMS, (b) KSF-CPTMS-AT e (c) KSF-CPTMS-TT.



Observa-se na Figura 4.11 que os padrões de DRX apresentaram um pequeno aumento do espaçamento basal no sólido KSF-CPTMS-AT, o qual pode ser atribuído a uma possível interação da molécula 2-aminotiazol com moléculas de silano presentes também na região interlamelar da KSF.

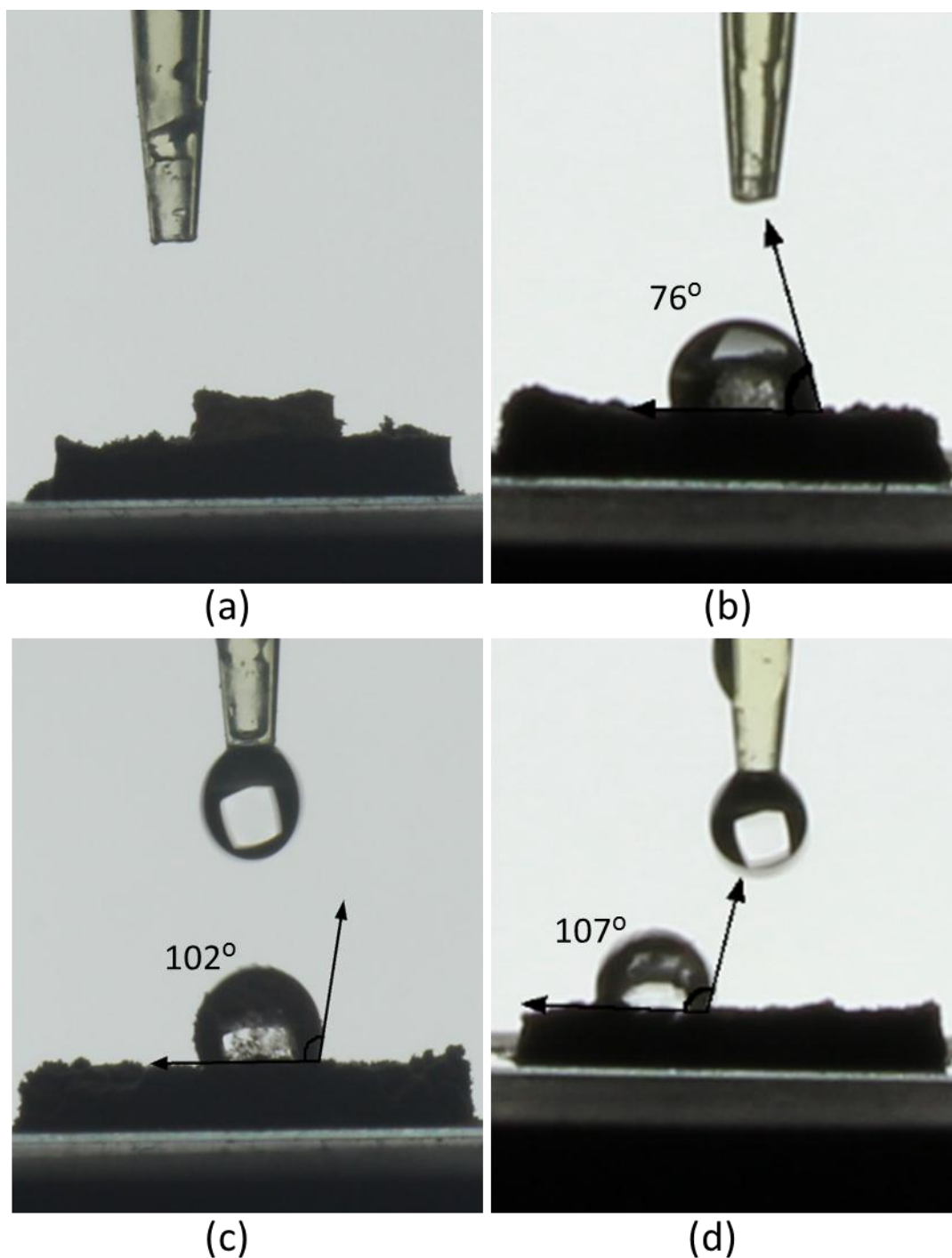
O sólido KSF-CPTMS-TT apresentou comportamento inverso, em que foi verificada uma diminuição do espaçamento basal, podendo ser consequência do aumento do caráter organofílico do sólido após a reação com a molécula 2-tiazoline-2-tiol, ocasionando assim uma diminuição na hidratação da região interlamelar. Essa diminuição do espaçamento basal também é um indicativo de que a reação ocorreu apenas na superfície e/ou regiões de borda. No entanto, para melhor entendimento das reações faz-se necessário medidas em baixo ângulo de difração.

4.4.2.5 Hidrofobicidade

Os testes de molhabilidade das amostras KSF, KSF-CPTMS, KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT foram realizados e através deles os ângulos de contatos foram medidos, cujos resultados são apresentados na Figura 4.12. A

molhabilidade está relacionada com a tendência de um líquido se espalhar ou não por uma determinada superfície e o ângulo (θ) é o ângulo de contato que é medido entre a superfície sólida e a tangente formada na superfície do líquido (FENG et al., 2002; ELLINAS et al., 2017).

Figura 4. 12 Teste de molhabilidade e ângulo de contato para (a) KSF, (b) KSF-CPTMS, (c) KSF-CPTMS-AT e (d) KSF-CPTMS-TT.



Observa-se na Figura 4.12 que a argila KSF apresenta características de materiais com superfície superhidrofílica (ângulo de contato menor que 10°), apresentando total absorção da gota de água e um visível inchamento da amostra. Após a silanização, o híbrido formado apresentou maior resistência a molhabilidade apresentando ângulo de contato de 76° , porém não sendo considerado um material hidrofóbico. De acordo com a literatura, materiais hidrofóbicos geralmente apresentam valor de ângulo de contato maior ou igual a 90° e materiais superhidrofóbicos maior ou igual a 150° (DONG et al., 2015; WANG et al., 2015; MADYAN et al., 2017).

Percebe-se que, após as reações subsequentes à silanização, os híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT apresentaram caráter hidrofóbico com ângulos de contato de 102° e 107° respectivamente, evidenciando a obtenção de materiais hidrofóbicos, significando que a tensão superficial da interface sólido-vapor desses híbridos é menor que a tensão superficial da interface sólido-líquido.

O híbrido KSF-CPTMS-TT, de acordo com os resultados das análises de CHN (Tabela 4.3) e TG (Tabela 4.4) apresentou uma menor quantidade de moléculas subsequentes ancoradas na KSF silanizada quando comparado com o híbrido KSF-CPTMS-AT, porém no teste de molhabilidade apresentou maior caráter hidrofóbico, podendo ser indicativo que uma maior quantidade de átomos de enxofre presentes na molécula ancorada pode contribuir para o aumento do caráter hidrofóbico do material.

4.5 Conclusões

A organofuncionalização das argilas com o 3-cloropropiltrimetóxisilano nas condições estudadas não obteve sucesso pelo método de micro-ondas, porém foi obtida com eficiência pelo método convencional para ambos os tipos de argila, em que a argila KSF apresentou maior ancoramento do silano, provavelmente devido a sua maior área superficial e maior quantidade de grupos silanóis disponíveis.

Os resultados de DRX indicaram uma provável incorporação do silano também na região interlamelar da KSF e as análises de FTIR, TG e CHN indicaram a presença de grupos orgânicos nos sólidos obtidos. As reações

subsequentes à silanização foram confirmadas pelas caracterizações realizadas, em que os espectros FTIR apresentaram novas bandas características de grupos presentes no esqueleto orgânico das moléculas utilizadas.

A análise termogravimétrica demonstrou maior perda de massa referente à decomposição da matéria orgânica e a análise elementar de CHN confirmou esses resultados. Observou-se um maior ancoramento da molécula 2-aminotiazol quando comparada à molécula 2-tiazoline-2-tiol e os resultados de DRX sugeriram a ocorrência da reação entre a molécula 2-aminotiazol com o 3-cloropropiltrimetoxisilano presente na região interlamelar da KSF.

Diante desses resultados é possível concluir que os sólidos desejados foram eficientemente sintetizados. Os testes de molhabilidade indicaram, através do ângulo de contato, que a argila KSF silanizada (KSF-CPTMS) não pode ser considerada um material hidrofóbico, porém os híbridos obtidos pelas reações subsequentes, KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT podem ser classificados como materiais hidrofóbicos, apresentando ângulos de contato de 102° e 107° respectivamente.



Capítulo 5

Considerações finais e perspectivas futuras

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Considerações finais

Diferentes tipos de híbridos baseados em bentonitas foram obtidos pelos métodos utilizados e confirmados pelas técnicas de caracterização aplicadas. Dos métodos utilizados nas sínteses, o método em micro-ondas se mostrou eficiente na incorporação de cátions de amônio quaternários na estrutura da bentonita em um tempo de 5 min. No entanto, esse método não foi eficiente na obtenção da bentonita silanizada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano, sendo esse híbrido e as bentonitas modificadas com metais de transições obtidos pelo método convencional em um tempo de 72 h e 48 h respectivamente.

Foi observado que os cátions de surfactantes foram eficientemente incorporados, tanto na região interlamelar como na superfície da bentonita e que o tamanho da cadeia carbônica dos mesmos influenciou na quantidade incorporada. Esses híbridos apresentaram elevada eficiência na adsorção do corante aniônico azul de remazol RN e de um efluente sintético composto pelos corantes azul de remazol RN, amarelo de remazol RG e vermelho de remazol RB na presença de sais inorgânicos, sendo adsorvido aproximadamente 100% dos corantes em ambos os casos e com melhor retenção observada no híbrido Bent-C14-200%.

A bentonita bruta sem quartzo se mostrou eficiente na adsorção dos íons de metais de transição Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pelo método de troca iônica e os sólidos obtidos foram aplicados na adsorção do corante azul de remazol RN. As bentonitas modificadas com íons de ferro apresentaram maior eficiência no processo de adsorção, nos quais os resultados das caracterizações e a semelhança nos valores de adsorção do corante podem ser indicativos de que os íons de Fe^{2+} , depois de incorporados na bentonita, provavelmente foram oxidados à forma Fe^{3+} .

O processo de silanização foi mais eficiente na argila KSF, provavelmente devido à maior área superficial específica e maior quantidade de grupos -OH nas regiões de bordas apresentadas por esse tipo de argila. Na reação subsequente à silanização, a molécula 2-aminotiazol foi ancorada em

maior quantidade do que a 2-tiazoline-2-tiol, porém o seu híbrido KSF-CPTMS-AT apresentou menor caráter hidrofóbico do que o KSF-CPTMS-TT.

5.2 Perspectivas futuras

- ✓ Aplicar os híbridos bentonita/surfactantes na adsorção de outros tipos de poluentes, como por exemplo, fármacos;
- ✓ Sintetizar bentonitas modificadas com misturas de surfactantes por reações em micro-ondas;
- ✓ Estudar a seletividade dos híbridos com surfactantes na adsorção de diferentes corantes;
- ✓ Avaliar a eficiência dos híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT na adsorção de corantes;
- ✓ Aplicar os híbridos KSF-CPTMS-AT e KSF-CPTMS-TT na adsorção de metais tóxicos e posteriormente avaliar a atividade antimicrobiana;
- ✓ Avaliar a eficiência das bentonitas modificadas com metais de transição na adsorção de outros tipos de corantes.



Capítulo 6

Referências

6 REFERÊNCIAS

ABBEHAUSEN, C.; CASTRO, J. F.; SPERA, M. B. M.; HEINRICH, T. A.; COSTA-NETO, C. M.; LUSTRI, W. R.; CORBI, P. P. Synthesis, spectroscopic characterization, DFT studies and biological assays of a novel gold(I) complex with 2-mercaptothiazoline. **Polyhedron**, v. 30, p. 2354–2359, 2011.

ABBEHAUSEN, C.; MANZANO, C. M.; CORBI, P. P.; FARRELL, N. P. Effects of coordination mode of 2-mercaptothiazoline on reactivity of Au(I) compounds with thiols and sulfur-containing proteins. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 165, p. 136–145, 2016.

ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANINI, C., MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, v. 37, p. 1619-1627, 2003.

AÇIŞLI, Ö.; KARACA, S.; GÜRSES, A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 90-99, 2017.

ADA, K., ERGENE, A., TAN, S., YALÇIN, E. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, **Journal. Hazardous Materials**, v. 165, p. 637-644, 2009.

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

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

AIT-AKBOUR, R.; BOUSTINGORRY, P.; LEROUX, F.; LEISING, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Adsorption of PolyCarboxylate Poly(ethylene glycol) (PCP) esters

on Montmorillonite (Mmt): Effect of exchangeable cations (Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) and PCP molecular structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 437, p. 227-234, 2015.

ALKARAM, U.F., MUKHLIS, A.A., AL-DUJAILI, A.H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. **Journal Hazardous Materials**. v. 169, p. 324–332, 2009.

ALVES, J. L.; ROSA, P. T. V.; MORALES, A. R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**. v. 150, p. 23-33, 2017.

ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 276–28, 2007.

ANIRUDHAN, T. S.; JALAJAMONY, S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites. **Applied Clay Science**, v. 65-66, p. 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 Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215–225, 2015.

ALKARAM, U.F., MUKHLIS, A.A., AL-DUJAILI, A.H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 324–332, 2009.

ASGARI, M.; ABOUELMAGD, A.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 439–448, 2017.

ASGARI, M.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 228–238, 2018.

AYTAS, S., YURTLUA, M., DONATB, R. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 667–674. 2009.

AZEJJEL, H.; ORDAX, J. M.; DRAOUI, K.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Effect of cosolvents on the adsorption of ethofumesate by modified Moroccan bentonite and common clay. **Applied Clay Science**, v. 49(3), p. 120–126, 2010.

BALOMENOU, G.; STATHI, P.; ENOTIADIS, A.; GOURNIS, D.; DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes intercalated in montmorillonite clay: H-binding and metal uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325(1), p. 74–83, 2008.

BARAKAN, S.; AGHAZADEH, V. Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe -pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 278, p. 138-148, 2018.

BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; ELANGO, D.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Adsorption of acid dye onto organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128(2-3), p. 138–144, 2006.

BARTELT-HUNT, S. L.; BURNS, S. E.; SMITH, J. A. Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 266, p. 251-258, 2003.

BEE, S.-L.; ABDULLAH, M. A. A.; MAMAT, M.; BEE, S.-T.; SIN, L. T.; HUI, D.; RAHMAT, A. R. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its

functionality in PMMA. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 83–95, 2017.

BEE, S. L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S. T.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. (2018). Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.

BEDIN, K. C., AZEVEDO, S. P., LEANDRO, P. K. T., ANDRÉ L. CAZETTA, A. L., ALMEIDA, V. C. Bone char prepared by CO₂ atmosphere: Preparation optimization and adsorption studies of Remazol Brilliant Blue R. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 288-298, 2017.

BELBEL, A.; KHARROUBI, M.; JANOT, J.-M.; ABDESSAMAD, M.; HAOUZI, A.; LEFKAIER, I. K.; BALME, S. Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 219-227, 2018.

BEN MOSHE, S.; RYTWO, G. Thiamine-based organoclay for phenol removal from water. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 50–56, 2018.

BENEITO-CAMBRA, M.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; RAMIS-RAMOS, G.; Analytical methods for the characterization and determination of nonionic surfactants in cosmetics and environmental matrices. **Analytical Methods**, v. 5, p. 341–354, 2013.

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

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, p. 1-19, 2013.

BEKELE, W.; FAYE, G.; FERNANDEZ, N. Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay. **International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry**, v. 4, p. 192-201, 2014.

BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 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. **Applied Clay Science**, vol. 101, p. 510–520, 2014.

BHATTACHARYYA, R.; RAY, S. K. Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 269–283, 2015.

BORISOVER, M.; DAVIS, J. A. Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals. Developments in Clay Science. **Natural and Engineered Clay Barriers**, v. 6, p. 33-70, 2015.

BOUAZIZI, A.; BREIDA, M.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; CALVO, J. I.; AADDANE, A.; YOUNSSI, S. A. Removal of dyes by a new nano-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on low-cost support prepared from natural Moroccan bentonite. **Applied Clay Science**, v. 149, p. 127–135, 2017.

BOUAZZA, D.; MILOUDI, H.; ADJDIR, M.; TAYEB, A.; BOOS, A. Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 118-123, 2018.

BOUBERKA, Z.; KHENIFI, A.; BENDERDOUCHE, N.; DERRICHE, Z. Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 154–161, 2006.

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

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259–267, 2006.

CAGLAR, B.; TOPCU, C.; COLDUR, F.; SARP, G.; CAGLAR, S.; TABAK, A.; SAHIN, E. Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites. **Journal of Molecular Structure**, v. 1105, p. 70–79, 2016.

ÇALIŞKAN SALIHI, E.; MAHRAMANLIOĞLU, M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 381–389, 2014.

CARRADO, K. A.; KOMADEL, P. Acid activation of bentonites and polymer–clay nanocomposites. **Elements**, v. 5, p. 111-116, 2009.

CHAARI, I., FAKHFAKH, E., CHAKROUN, S., BOUZID, J., BOUJELBEN, N., FEKI, M., ROCHA, F., JAMOOUSSI, F. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 156, p. 545-551, 2008.

CHAARI, I.; FAKHFAKH, E.; MEDHIOUB, M.; JAMOOUSSI, F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, 2018.

CHEN, C.; LIU, H.; CHEN, T.; CHEN, D.; FROST, R. L. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-

montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 239–247, 2015.

CHEN, Y. H.; CHANG, C. Y.; CHEN, C. C.; CHIU, C. Y.; YU, Y. H.; CHIANG, P. C.; CHANG, C. F. Decomposition of 2-mercaptothiazoline in aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 56, p. 133–140, 2004.

CHEN, D.; CHEN, J.; LUAN, X.; JI, H.; XIA, Z. Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1150–1158, 2011.

CHEN, Y.; HE, Y.; YE, W.; JIA, L. Competitive adsorption characteristics of Na(I)/Cr(III) and Cu(II)/Cr(III) on GMZ bentonite in their binary solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 335–339, 2015.

CHINOUNE, K.; BENTALEB, K.; BOUBERKA, Z.; NADIM, A.; MASCHKE, U. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 64–75, 2016.

CHOY, J. H.; CHOI, S. J.; OH J.M.; PARK, T. **Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications**. *Applied Clay Science*, v. 36, p. 122–132, 2007.

CHRISTENSEN, T.H. Environmental aspects of sanitary landfilling. In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegman, R. (Eds.), **Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact**. Academic, London, p. 19–25, 1989.

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

COTTET, L.; ALMEIDA, C.A.P.; NAIDEK N.; VIANTE, M.F.; LOPES, M.C.; DEBACHER, N.A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified

with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 95, 25-31, 2014.

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. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 254–260, 2014.

DAOUDI, E.; BOUGHALEB, Y.; EL GAINI, L.; MEGHEA, I.; BAKASSE, M. Modeling of alkyl quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite lattice. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p.1824-1829, 2013.

DAS, D.; SIKDAR, P.; BAIRAGI, M. Recent developments of 2-aminothiazoles in medicinal chemistry. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 109, p. 89–98, 2016.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents. **Journal of Chemical and Process Engineering**, v. 1, p. 1-7, 2014.

DE OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; MILBEAU, C. L.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 558–566, 2017.

DEHGHANI, M. H.; ZAREI, A.; MESDAGHINIA, A.; NABIZADEH, R.; ALIMOHAMMADI, M.; AFSHARNIA, M.; MCKAY, G. Production and application of a treated bentonite-chitosan composite for the efficient removal of humic acid from aqueous solution. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 140, p. 102-115, 2018.

DÍAZGÓMEZ-TREVIÑO, A. P.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; SOLACHE-RÍOS, M. Removal of remazol yellow from aqueous solutions by unmodified and

stabilized iron modified clay. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 219–225, 2013.

DI GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 116–124, 2008.

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

DONG, Z.-Q.; WANG, B.-J.; MA, X.; WEI, Y.-M.; XU, Z.-L. FAS Grafted Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Membranes with Robust Superhydrophobicity for Membrane Distillation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 22652–22659, 2015.

DU, J.; CHADALAVADAB, S.; NAIDU, R. Synthesis of porous bentonite organoclay granule and its adsorption of tributyltin. **Applied Clay Science**, v. 148, p. 131-137, 2017.

DU, S.; WANG, L.; XUE, N.; PEI, M.; SUI, W.; GUO, W. Polyethyleneimine modified bentonite for the adsorption of amino black 10B. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 252, p. 152–157, 2017.

DUANE, M.M; ROBERT, C.R. X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford, New York, p. 227-259, 1997.

DUTCHANEAPHET, J., LIMPICHAIPANIT, A., & NGAMJARUROJANA, A. Spectroscopic property and color of bismuth silicate glasses with addition of 3d transition metals. **Materials Letters**, v. 229, p. 174–177, 2018.

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

ELBATAL, H. A.; ABDELGHANY, A. M.; ELBATAL, F. H.; ELBADRY, K. M.; MOUSTAFA, F. A. UV-visible and infrared absorption spectra of gamma irradiated CuO-doped lithium phosphate, lead phosphate and zinc phosphate glasses: A comparative study. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, p. 3694–3703, 2011.

ELEMEN, S.; AKÇAKOCA KUMBASAR, E. P.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, p. 102–111, 2012.

ELFADLY, A.M.; ZEID, I.F.; YEHIA, F.Z.; ABOUELELA, M.M.; RABIE, A.M. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. **Fuel Processing Technology**, v. 163, p. 1-7, 2017.

ELLINAS, K.; TSEREPI, A.; GOGOLIDES, E. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 132–157, 2017.

ELKHALIFAH, A. E. I.; MAITRA, S.; BUSTAM, M. A.; MURUGESAN, T. Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO₂ adsorption capacities of bentonite clay. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 391-398, 2013.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A.; EL ALBANI, A.; BARKA, N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, v. 9 p. 16-29, 2015.

EREN, E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 88–93, 2009.

EREN, E. Adsorption Performance and Mechanism in Binding of Azo Dye by Raw Bentonite. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 38, p. 758–763, 2010.

ERGENE, A., ADA, K., TAN, S., KATIRCIOĞLU, H. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. **Desalination**, v. 249, p. 1308–1314, 2009.

EVANGELISTA, S. M.; DEOLIVEIRA, E.; CASTRO, G. R.; ZARA, L. F.; PRADO, A. G. S. Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution. **Surface Science**, v. 601(10), p. 2194–2202, 2007.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; KURNIAWAN, A.; ISMADJI, S. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5(6), p. 5677–5687, 2017.

FAN, H.; ZHOU, L.; JIANG, X.; HUANG, Q.; LANG, W. Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 150-158, 2014.

FANG, Z.; XU, Y.; TONG, L. On promoting dispersion and intercalation of bentonite in high density polyethylene by grafting vinyl triethoxysilane. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 5433–5440, 2006.

FANG, J.; HUANG, X.; ZHANG, Q.; CHEN, J.; WANG, X. Study on the surface speciation of Fe-pillared montmorillonite and mechanism of its photocatalytic effect on degradation of ionic dye rhodamine-B. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 994-998, 2016.

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.

CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357-365, 2015.

FATIMAH, I.; WANG, D.; WULANDAR, I. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 53 p.553–560, 2011.

FENG, L.; LI, S.; LI, Y.; LI, H.; ZHANG, L.; ZHAI, J.; ZHU, D. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. **Advanced Materials**, v. 14, p. 1857–1860, 2002.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos. **Química Nova**. v. 26, n 5, p. 699-707, 2003.

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 98, p. 123–128, 2012.

FOURNIER F.; VIGUERIE, L.; BALME, S.; JANOT, J.; WALTER, P.; JABER, M. Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. **Applied Clay Science**, v.130, p. 12-17, 2016.

FULLER, M.; SMITH, J.A.; BURNS, S.E. Sorption of nonionic organic solutes from water to tetraalkylammonium bentonites: mechanistic considerations and application of the Polanyi–Manes potential theory. **Journal Colloid Interface Science**, v. 313, p. 405–413, 2007.

FREUNDLICH, H. M. F. Adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FU, Y.-T.; HEINZ, H. Structure and cleavage energy of surfactant-modified clay minerals: Influence of CEC, head group and chain length. **Philosophical Magazine**, v. 90, p. 2415–2424, 2010.

GALBEIRO, R.; GARCIA, S.; GAUBEUR, I. A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 28, p. 160–165, 2014.

GALEANO, L. A.; MUÑOZ, H. J.; GARCÍA, A. M.; GIL, A.; VICENTE, M. Á. Development of Mn or Fe sulfides in the interlayer space of raw and Al-pillared bentonite. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 31–40, 2018.

GAO, Y.; GUO, Y.; ZHANG, H. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 105–113, 2016.

GARCÍA-MENDIETA, A.; SOLACHE-RÍOS, M.; OLGUÍN, M. T. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 489–495, 2009.

GARMIA, D.; ZAGHOUE-BOUDIAF, H.; IBBORA, C. V. Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 257–265, 2018.

GE, X.; LI, M.-C.; 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. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 265–275, 2015.

GE, X.; ZHANG, Z.; YU, H.; ZHANGA, B.; CHO, U. R. Study on viscoelastic behaviors of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites compatibilized by different silane coupling agents. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 274-282, 2018.

GIANNAKIS, S.; VIVES, F. A. G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 2015.

GÓMEZ-TREVIÑO, A. P. D.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; SOLACHE-RÍOS, M. Removal of remazol yellow from aqueous solutions by unmodified and stabilized iron modified clay. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 219-225, 2013.

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

GOSWAMI, M.; DAS, A. M. Synthesis and characterization of a biodegradable cellulose acetate-montmorillonite composite for effective adsorption of eosin Y. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 863-872, 2019.

GU, X., EVANS, L. J., BARABASH, S. J. Modeling the adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) onto montmorillonite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 5718-5728, 2010.

GUILLERMIN, D.; DEBROISE, T.; TRIGUEIRO, P.; VIGUERIE, L.; RIGAUD, B.; MORLET-SAVARY, F.; BALME, S.; TIELENS, F.; MICHOT, L.; LALEVEE, J.; WALTER, P.; JABER, M. New pigments based on carminic acid and smectites: A molecular investigation. **Dyes and Pigments**, v. 159, p. 384-394, 2018.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 410-414, 2009.

GUMFEKAR, S. P.; SOARES, J. B. P. A novel hydrophobically-modified polyelectrolyte for enhanced dewatering of clay suspension. **Chemosphere**, v. 194, p. 422–431, 2018.

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

GUVEN, N. Bentonites – Clays for Molecular Engineering. **Elements**, v. 5, p. 89-92, 2009.

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

HA, S. R.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, J. H. Temperature effects on the fracture behavior and tensile properties of silane-treated clay/epoxy nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, p. 602–607, 2010.

HADJLTAIEF, H. B.; AMEURB, S. B.; COSTA, P.; ZINAA, M. B.; GALVEZ, M. E. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. **Applied Clay Science**. v. 152, p. 148-157, 2018.

HADJLTAIEF, H. B.; COSTA, P.; BEAUNIER, P.; GÁLVEZ, M. E.; ZINA, M. B. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 46-54, 2014.

HADJLTAIEF, H. B.; ZINA, M. B.; GALVEZ, M. E.; COSTA, P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 25-33, 2015.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERNIEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, p. 212-223, 1966.

HANPANICH, O.; WONGKONGKATEP, P.; PONGTHARANGKUL, T.; WONGKONGKATEP, J. Turning hydrophilic bacteria into biorenewable hydrophobic material with potential antimicrobial activity via interaction with chitosan. **Bioresource Technology**, v. 230, p. 97–102, 2017.

HAO, Y.; YAN, L.; YU, H.; YANG, K.; YU, S.; SHAN, R.; DU, B. Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, p. 202–207, 2014.

HASSANE, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photacatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on motmorillonite: Effect operation parameters and artificial neuralof network medeling. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 409, p. 149-161, 2015.

HE, H.P.; GUO, J.G.; XIE, X.D.; LIN, H.F.; LI, L.Y. A microstructural study of acidactivated montmorillonite from Choushan, China. **Clay Minerals**, v. 37, p. 337–344, 2002.

HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J. F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288(1), p. 171–176, 2005.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, p. 15–20, 2013.

HEINZ, H. Alkylammonium chains on layered clay mineral surfaces. In: Maurizio Galimberti (ed). **Rubber-clay nanocomposites: science, Technology and Applications**. 1. ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. -M.; PUTAUX, J. -L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, p. 1564–1571, 2004.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. -M.; REYMOND, J. -P.; BOURGEAT-LAMI, E. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes. **Journal of Materials Chemistry**, v.15, p. 863, 2005.

HO, Y. S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HRACHOVÁ, J.; MADEJOVÁ, J.; BILLIK, P.; KOMADEL, P.; FAJNOR, V. Š. Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 589–595, 2007.

HU, Z.; GAO, M.; LUO, Z.; YE, Y.; LIU, Y.; LU, L. Wettability of compound organobentonites with ultra-low swelling modified by a series of bis-quaternary ammonium salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 685–694, 2014.

HUANG, A.; LIU, Q.; WANG, N.; TONG, X.; HUANG, B.; WANG, M.; CARO, J. Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 57–64, 2013.

HUANG, F. C.; LEE, J. F.; LEE, C. K.; CHAO, H. P.; Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of

montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** v. 239, p. 41-47, 2004.

HUANG, S.; XU, J.; LIANG, C.; ZHANG, X. Size distribution measurement of packed tower drift based on hydrophobic materials. **Applied Thermal Engineering**, v. 99, p. 873–879, 2016.

HUANG, Y.; LI, S.; LIN, H.; CHEN, J. Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one-step H₃PO₄ activation for Pb(II) removal. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 422-431, 2014.

HUTTENLOCH, P.; ROEHL, K. E.; CZURDA, K. Sorption of Nonpolar Aromatic Contaminants by Chlorosilane Surface Modified Natural Minerals. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 4260–4264, 2001.

ISAH, U.A., ABDULRAHEEM, G., BALA, S., MUHAMMAD, S., ABDULLAHI, M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption MANUSCRIPT ACCEPTED ACCEPTED MANUSCRIPT 25 on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 102, p. 265- 273, 2015.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of Chemical Terminology Gold Book**, 2014.

IZNAGA, R. I. PETRANOVSKII, V.; FUENTES, R. G.; MENDOZA, C.; AGUILAR, B. A. Exchange and reduction of Cu²⁺ ions in clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316(2), p. 877–886, 2007.

JANAKI, V.; VIJAYARAGHAVAN, K.; RAMASAMY, A.; LEE, K.; OH, B.; KAMALA-KANNAN, S. Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite—A novel eco-friendly polymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p.110-117, 2012.

JANÍKOVÁ, V.; JANÍK, R.; JÓNA, E.; JANEKOVÁ, M. Materials based on the montmorillonite after interaction with aromatic pollutant. **Procedia Engineering**, v. 136, p 251-256, 2016.

JAVED, S. H.; ZAHIR, A.; KHAN, A.; AFZAL, S.; MANSHA, M. Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 398–405, 2018.

JAYRAJSINH, S.; SHANKAR, G.; AGRAWAL, Y. K.; BAKRE, L. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 39, p. 200–209, 2017.

JOSHI, G. V. et al. Montmorillonite intercalated with vitamin B₁ as drug carrier. **Applied Clay Science**, v. 45, p. 248-253, 2009.

KADIR, N. N. A.; MOHAMMAD SHAHADAT, M.; ISMAIL, S. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 168-175, 2017.

KADU, B. S., CHIKATE, R. C. Improved adsorptive mineralization capacity of Fe–Ni sandwiched montmorillonite nanocomposites towards magenta dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 308-317, 2013.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p.395-407, 2018.

KAR, S.; KAUR, T.; THIRUGNANAM, A. Microwave-assisted synthesis of porous chitosan-modified montmorillonite-hydroxyapatite composite scaffolds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 628-636, 2016.

KHAN, M. A., ALAM, M. M., NAUSHAD, M., ALOTHMAN, Z. A., KUMAR, M., AHAMD, T. Sol–gel assisted synthesis of porous nano-crystalline CoFe₂O₄

composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 416–424, 2015.

KIRANSAN, M.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; SHEYDAEI, M. Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized of ZnO nanoparticles on montmorillonite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.140, p. 465-473, 2015.

KLIKA, Z.; KRAUS, L.; VOPÁLKA, D. Cesium Uptake from Aqueous Solutions by Bentonite: A Comparison of Multicomponent Sorption with Ion-Exchange Models. **Langmuir**, v. 23(3), p. 1227–1233, 2007.

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

KOOLI, F. Porous clay heterostructures (PCHs) from Al₁₃-intercalated and Al₁₃-pillared montmorillonites: Properties and heptane hydro-isomerization catalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 184, p. 184-192, 2014.

KOVÁCS, E. M.; BARADÁCS, E. E.; KÓNYA, P.; KOVÁCS-PÁLFFY, P.; HARANGI, S.; KUZMANN, E.; NAGY, N. M. Preparation and structure's analyses of lanthanide (Ln) -exchanged bentonites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 287–294, 2017.

KRUKOWSKA, A.; TRYKOWSKI, G.; WINIARSKI, M. J.; KLIMCZUK, T.; LISOWSKI, W.; MIKOLAJCZYK, A.; PINTO, H. P.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Mono- and bimetallic nanoparticles decorated KTaO₃ photocatalysts with improved Vis and UV–Vis light activity. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 993–1011, 2018.

KUMAR, S.; MANDAL, A.; GURIA, C. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone and polysulfone/polymer-grafted bentonite

based ultrafiltration membranes for the efficient separation of oil field oily wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 214–228, 2016.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions. In: Clay science, **Handbook of Clay Science, and Mineralogy of Clay Minerals**, v. 5, p. 435-505, 2013.

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.** v. 237, p. 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.** v. 243, p. 48–55, 1971.

LAGERGREN, S.; SVENSKA, B. K. On the theory of so-called adsorption of materials. R. Swed. Acad. Sci. Doc Band, v. 24, p. 1-13, 1898.

LAKSHMINARAYANA, G.; BUDDHUDU, S. Spectral analysis of Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺: B₂O₃–ZnO–PbO glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 63(2), p. 295–304, 2006.

LANGMUIR, I. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A.; YAVNA, V.; Synthesis and structural characterization of betaine- and imidazoline-based organoclays. **Chemical Physics Letters**, v. 692, p. 264-270 2018.

LENG, Y.; LI, Q.; TIAN, Q.; CHEN, X.; ALMÁSY, L.; LIU, Y.; HENDERSON, M. J. (Ce-Al)-oxide pillared bentonite: A high affinity sorbent for plutonium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 352, p. 121–129, 2018.

LEPOITEVIN, M.; JABER, M.; GUÉGAN, R.; JANOT, J.; DEJARDIN, P.; HENN, F.; BALME, S. BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 396-402, 2014.

LI, M.; QIANG, Z.; PULGARIN, C.; KIWI, J. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 83-89, 2016.

LI, W.; BAI, Y.; MA, Q.; CHEN, W.; WU, M.; MA, H. Polyacrylic acid/CTAB-bentonite coated filter paper: Efficient and rapid removal of anionic and cationic dyes. **Applied Surface Science**, v. 458, p. 903–909, 2018.

LIEW, R.K., NAM, W.L., CHONG, M.Y., PHANG, X.Y., SU, M.H., YEK, P.N.Y., MA, N.L., CHENG, C.K., CHONG, C.T., LAM, S.S. Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 115, p. 57-69, 2018.

LIU, Z. C.; CHEN, H.R.; HUANG, W.M.; GU, J.L.; BU, W.B.; HUA, Z.L.; SHI, J.L. Synthesis of a new SnO₂/mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.89, p.270-275, 2006.

LUAN, D.; TANG, J.; LIU, F.; TANG, Z.; LI, F.; LIN, H.; STEWART, B. Dielectric properties of bentonite water pastes used for stable loads in microwave thermal processing systems. **Journal of Food Engineering**, v. 161, p. 40–47, 2015.

MA, C.; MIAO, Y.; ZHAO, M.; WU, P.; ZHOU, J.; LI, Z.; ZHANG, W. Synthesis of 2-aminothiazoles from styrene derivatives mediated by 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (DBH). **Tetrahedron**, vol. 74(27), p. 3602–3607, 2018.

MA, J.; CUI, B.; DAI, J.; LI, D. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1758-1765, 2011.

MA, L.; ZHU, J.; HE, H.; XI, Y.; ZHU, R.; TAO, Q.; LIU, D. Thermal analysis evidence for the location of zwitterionic surfactant on clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 112-113, p. 62-67, 2015.

MACKENZIE, R.C.J. A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay. **Journal of Colloid Science**, v. 6, p. 219-222, 1951.

MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, M.; KOMADEL, P. Comparative ft-ir study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 54, p. 1397-1406, 1998.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, vol. 31, p. 1–10, 2003.

MADYAN, O. A.; FAN, M.; HUANG, Z. Functional clay aerogel composites through hydrophobic modification and architecture of layered clays. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 64–71, 2017.

MAHMOUD, M. E.; ABDOL, A. E.; SHEHATA, A. K.; HEADER, H. M.; HAMED, E. A. Behavior of γ -Al₂O₃-bonded-3-chloropropyltrimethoxysilane nanosorbent toward potential binding and removal of 4-nitroaniline and 2-amino-3-nitropyridine from water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 1358–1369, 2016.

MAISANABA, S.; GUZMÁN-GUILLÉN, R.; PUERTO, M.; GUTIÉRREZ-PRAENA, D.; ORTUNO, N.; JOS, J. *In vitro* toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay

nanocomposite intended to food packaging applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 313-320, 2018.

MAJDAN, M.; BUJACKA, M.; SABAH, E.; GŁADYSZ-PŁASKA, A.; PIKUS, S.; STERNIK, D.; PADEWSKI, A. Unexpected difference in phenol sorption on PTMA- and BTMA-bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 195–205, 2009.

MAJDAN, M.; PIKUS, S.; GAJOWIAK, A.; STERNIK, D.; ZIĘBA, E. Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 662–670, 2010.

MAKHOUKHI, B.; DJAB, M.; AMINE DIDI, M. Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p.1384-1392, 2015.

MALAKOOTIAN, M., MANSOORIAN, H. J., HOSSEINI, A., KHANJANI, N. Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 96, p. 125-137, 2015.

MAMBRINI, R. V.; SALDANHA, A. L. M.; ARDISSON, J. D.; ARAUJO, M. H.; MOURA, F. C. C. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 286–293, 2013.

MANAARGADOO-CATIN, M.; ALI-CHERIF, A.; POUGNAS, J.-L.; PERRIN, C. Hemolysis by surfactants — A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 1–16, 2016.

MARCUSSEN, H.; HOLM, P. E.; STROBEL, B. W.; HANSEN, H. C. B. Nickel Sorption to Goethite and Montmorillonite in Presence of Citrate. **Environmental Science & Technology**, v. 43(4), p. 1122–1127, 2009.

MARTIN DEL CAMPO, E.; ROMERO, R.; PERALTA-REYES, E.; ESPINO-VALENCIA, J.; NATIVIDADE, R. Photo-fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron PILC. **Fuel**, v. 138, p. 149-155, 2014.

MARTINEZ-COSTA, J.; LEYVA-RAMOS, R. Effect of surfactant loading and type upon the sorption capacity of organobentonite towards pyrogallol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 676-685, 2017.

MARTÍNEZ-COSTA, J. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; VELO-GALA, I. Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 217–225, 2018.

MARZOUK, M. A.; ABO-NAF, S. M.; ZAYED, H. A.; HASSAN, N. S. Photoluminescence and semiconducting behavior of Fe, Co, Ni and Cu implanted in heavy metal oxide glasses. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, p. 226–233, 2016.

McCAFFERTY, E., 2010. Relationship between the isoelectric point (pHpzc) and the potential of zero charge (Epzc) for passive metals. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1630–1637, 2010.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; KAINTH, S.; BASU, S. Effect of different plasmonic metals on photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by bentonite/M-TiO₂ nanocomposites under UV/visible light. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 144–153, 2018.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; SHARMA, M.; BASU, S. Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 574-580, 2017.

MIZUTANI, T.; TAKANO, T.; OGOSHI, H. Selectivity of adsorption of organic ammonium ions onto smectite clays. **Langmuir**, v. 11, p. 880-884, 1995.

MOJOVIĆ, Z.; JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; BANKOVIĆ, P.; ŽUNIĆ, M.; ABU RABI-STANKOVIĆ, A.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; JOVANOVIĆ, D. Electrooxidation of phenol on different organo bentonite-based electrodes. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 331–335, 2011.

MOKHTAR, A.; MEDJHOUDA, Z. A. K.; DJELAD, A.; BOUDIA, A.; Bengueddach, A.; Sassi, M. Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate magadiite material. **Chemical Papers**, v. 72, p. 39–50, 2017.

MONTEIRO, M. K. S.; DE OLIVEIRA, V. R. L.; DOS SANTOS, F. K. G.; DE BARROS NETO, E. L.; DE LIMA LEITE, R. H.; AROUCHA, E. M. M.; DE OLIVEIRA SILVA, K. N. Synergistic effect of the sequential intercalation of three types of surfactants in the exfoliation degree of bentonite clay in films of cassava. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 770–780, 2018.

MORTON, J. D.; SEMRAU, J. D.; HAYES, K. F. An X-ray absorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 2709–2722, 2001.

MOSLEMIZADEH, A.; AGHDAM, K. S.; SHAHBAZI, K.; AGHDAM, K. H.; ALBOGHOBEISH, F. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. **Applied Clay Science**, v. 127-128, p.111-122, 2016.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; EL AKILI, C. Performances of local chitosan and its nanocomposite 5%Bentonite/Chitosan in the removal of chromium ions (Cr(VI)) from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 1063–1073, 2018.

MU'AZU, N. D.; JARRAH, N.; KAZEEM, T. S.; ZUBAIR, M.; AL-HARTHI, M. Bentonite-layered double hydroxide composite for enhanced aqueous adsorption of Eriochrome Black T. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 23–34, 2018.

MUSSO, T. B.; PAROLO, M. E.; PETTINARI, G.; FRANCISCA, F.M. Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 50-58, 2014.

NGOUANA W.; B. F.; KALINICHEV, A. G. Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs–Montmorillonite Revisited with New Clay Models. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 118, v. 12758–12773, 2014.

NGULUBE, T.; GUMBO, J. R.; MASINDI, V.; MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35-57, 2017.

OLAD, A.; NOSRATI, R.; NAJJARI, H.; NOFOUZI, K. Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured TiO₂/Ag⁺-exchanged-montmorillonite composite material. **Applied Clay Science**. v. 123, p. 156-165, 2016.

OUESLATI, W.; RHADEM, H. B.; AMARA, A. B. H. XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations. **Desalination**, v. 271, p. 139–149, 2011.

OUESLATI, W.; RHADEM, H. B.; LANSON, B.; AMARA, A. B. H. Selectivity of Na–montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation (Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺) by quantitative analysis of XRD patterns. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 224-227, 2009.

OUELLET-PLAMONDON, C.; STASIAK, J.; AL-TABBAA, A. The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 444, p. 330-337, 2014.

OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH, J. A. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1102–1114, 2006.

OYANEDEL-CRAVER, V. A.; FULLER, M.; SMITH, J. A. Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. **Journal of Colloid and Interface Science**, 309, 485–492, 2007.

ÖZCAN, A.; ÖMEROĞLU, Ç.; ERDOĞAN, Y.; ÖZCAN, A. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p.173-179, 2007.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091–1113, 2017.

PARK, C. W.; KIM, B. H.; YANG, H.; SEO, B.; MOON, J.; LEE, K. Removal of cesium ions from clays by cationic surfactant intercalation. **Chemosphere**, v. 168, p.1068-1074, 2017.

PARK, M.; SHIM, I. K.; JUNG, E. Y.; CHOY, J. H. Modification of external surface of laponite by silane grafting. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 499–501, 2004.

PARK, Y.; AYOKO, G.; FROST, R. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p.440-456, 2011.

PAROLO, M. E.; PETTINARI, G. R.; MUSSOA, T. B.; SÁNCHEZ-IZQUIERDO, M. P.; FERNÁNDEZ, L. G. Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 356-363, 2014.

PATIL, S. P.; BETHI, B.; SONAWANE, G. H.; SHRIVASTAVA, V. S.; SONAWANE, S. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: A kinetic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 356–363, 2016.

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 biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3309-3318, 2017.

PETIT, S.; MADEJOVA J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, v. 5, p. 213-231, 2013.

PISCITELLI, F.; POSOCCO, P.; TOTH, R.; FERMEGLIA, M.; PRICL S.; MENSITIERI G.; LAVORGNA M. Sodium montmorillonite silylation: unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal Colloid Interface Science** v. 351, p.108-15, 2010.

PORTA, C. D. Industrial Treatments and Modification of Clay Minerals. In: Maurizio Galimberti (ed). **Rubber-clay nanocomposites: science, Technology and Applications**. 1ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

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

PURI, C.; & SUMANA, G. Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 102–112, 2018.

QIN, Z.; YUAN, P.; YANG, S.; LIU, D.; HE, H.; ZHU, J. Silylation of Al³⁺-intercalated montmorillonite with trimethylchlorosilane and their adsorption for Orange II. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 229–236, 2014.

QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019.

RABIE, U. M.; ABOU-EL-WAFA, M. H. M.; NASSAR, H. Interaction of thiazolidine-2-thione with 2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzoquinone: A set of sequential interactions involving redox and substitution reactions after an initial charge transfer complexation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 86, p 252–255, 2012.

RAO, L. J.; MURALI, A.; RAO, D. E. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Fe(III) ions in alkali zinc borosulphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 202, p. 215–221, 1996.

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

REN, H.; TIAN, S.; ZHU, M.; ZHAO, Y.; LI, K.; MA, Q.; DING, S.; GAO, J.; MIAO, Z. Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with different chain lengths and its adsorption behavior for methyl orange. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 29-36, 2018.

REZANIA, J.; BEHZADI, H.; SHOCKRAVI, A.; EHSANI, M.; AKBARZADEH, E. Synthesis and DFT calculations of some 2-aminothiazoles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1157, p. 300–305, 2018.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T.; An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

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. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 550–557, 2015a.

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. **Applied Clay Science**, 114, 550–557, 2015b.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; ARANDA, P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. **Journal Material Chemistry**. v. 15, p. 3650-3662, 2005.

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

SAHNOUN, S., BOUTAHALA, M., TIAR, C., KAHOU, A. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, p. 391-398, 2018.

SALAHUDDIN, N.; EL-DALY, H.; EL SHARKAWY, R. G.; NASR, B. T. Synthesis and efficacy of PPy/CS/GO nanocomposites for adsorption of ponceau 4R dye. **Polymer**, v. 146, p. 291–303, 2018.

SALEHI, S.; DARAEI, P.; SHAMSABADI, A. A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 419-432, 2016.

SALEHINIA, S.; GHOREISHI, S. M.; MAYA, F.; CERDÀ, V. Hydrophobic magnetic montmorillonite composite material for the efficient adsorption and microextraction of bisphenol A from water samples. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, 4062–4071, 2016.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

SALLES, F.; BILDSTEIN, O.; DOUILLARD, J. M.; JULLIEN, M.; RAYNAL, J.; VAN DAMME, H. On the Cation Dependence of Interlamellar and Interparticular Water and Swelling in Smectite Clays. **Langmuir**, v. 26, p. 5028–5037, 2010.

SANABRIA, N., ÁLVAREZ, A., MOLINA, R., MORENO, S. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al–Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 530–533, 2008.

SANTOS, A.; VIANTE, M.; POCHAPSKI, D.; DOWNS, A; ALMEIDA, C. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**. V. 355, p. 136-144, 2018.

SARIKAYA, Y.; BAYKAL, M.; ÖNAL, M.; YENER, N. Adsorption from n-heptane/benzene liquid mixture on acid leached bentonite powders. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 678–682, 2013.

SARMA, G. K.; SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. **Journal of Environmental Management**, v. 171, p. 1–10, 2016.

SATHISHKUMAR, P.; ARULKUMAR, M.; PALVANNAN, T. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), **Journal Cleaner Production**, v. 22, p. 67-75, 2012.

SCHAMPERA, B., TUNEGA, D., ŠOLC, R., WOCHE, S.K., MIKUTTA, R., WIRTH, R., DULTZ, S., GUGGENBERGER, G. External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. **Journal Colloid Interface Science**. v. 478, p. 188–200. 2016.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Surface and interface chemistry of clays minerals. In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, p. 139-172, 2013.

SCHOONHEYDT, R.A. Functional hybrid clay mineral films. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 9-21, 2014.

SDIRI, A.; HIGASHIA, T.; HATTAB, T.; JAMOOUSSIC, F.; TASEA, N. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 37-46, 2011.

SEGAD, M.; JONSSON, B.; AKESSON, T.; CABANE, B. Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties. **Langmuir**, v. 26, p. 5782–5790, 2010.

SELLAOUI, L.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S.; BENGUERBA, Y.; DOTTO, G. L.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RODRIGUES, A. E.; LAMINE, A. B.; ERTO, A. Equilibrium study of single and binary adsorption of lead and mercury on

bentonite-alginate composite: Experiments and application of two theoretical approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 160-168, 2018.

SELLAOUI, L.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; BELVER, C.; BEDIA, J.; ERTÖ, A. Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions on bentonite-chitosan composite in single and binary systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 569–576, 2018.

SELVAM, P. P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.; SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 39–44, 2008.

SEPEHRI, S.; RAFIZADEH, M.; HEMMATI, M.; BOUHENDI, H. Study of the modification of montmorillonite with monofunctional and trifunctional vinyl chlorosilane. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 235–240, 2014.

SHAH, K.J.; MISHRA, M. K.; SHUKLA, A.D.; IMAE, T.; SHAH, O.D. Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 407, p. 493-499, 2013.

SHAMSUDDIN, R. M.; VERBEEK, C. J. R.; LAY, M. C. Producing protein intercalated bentonite-Equilibrium, kinetics and physical properties of gelatin-bentonite system. **Applied clay Science**, v.87, p. 52-60, 2014.

SHEN, D.; FAN, J.; ZHOU, W.; GAO, B.; YUE, Q.; KANG, Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 99–107, 2009.

SHEN W.; HE H.; ZHU J.; YUAN P.; FROST R. L. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal Colloid Interface Science**, v. 313, p. 268-73, 2007.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 54, p. 151–158, 2011.

SILVA, M.M.F.; OLIVEIRA, 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. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 259-268, 2012.

SILVA, I. A.; SOUSA, F. K. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. C. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 371-377, 2014.

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

SMITH, J. A.; BARTELT-HUNT, S. L.; BURNS, S. E. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. **Journal of Hazardous Materials**. v. 96, p. 91-97, 2003.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 16–20, 2013.

SUN, Z.; PARK, Y.; ZHENG, S.; AYOKO, G.; FROST, R. Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study. **Thermochimica Acta**, v. 569, p.151-160, 2013.

SUN, K.; SHI, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; LI, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 323, p.567-574, 2017.

SUNDARI, G. R.; SATHISH, D. V.; RAO, T. R.; KRISHNA, C. R.; REDDY, C. V.; RAVIKUMAR, R. V. S. S. N. Characterization of Fe³⁺ doped mixed alkali zinc borate glasses — Physical and spectroscopic investigations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 365, p. 6–12, 2013.

SURENDRA, B. S.; VEERABHADRASWAMY, M.; ANIL KUMAR, H. G.; KENDAGANNASWAMY, B. K.; NAGASWARUPA, H. P.; PRASHANTH, S. C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 11727–11736.

SWARTZEN-ALLEN, S.; MATIJEVIC, E. Surface and colloid chemistry of clays. **Chemical Reviews**, v. 74, p.385-400, 1974.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, p. 1842–1848, 2006.

TALEB, K.; PILLIN, I.; GROHENS, Y.; SAIDI-BESBES, S. Gemini surfactant modified clays: Effect of surfactant loading and spacer length. **Applied Clays science**, v. 161, p. 48-56, 2018.

TANGARAJ, V.; JANOT, J.; JABER, M.; BECHELANY, M.; BALME, S. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over

montmorillonite and saponite modified by surfactant. **Chemosphere**, v. 184, p.1355-1361, 2017.

TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir Isotherms. **Acta Physiochim.**, v. 12, p. 217-222, 1940.

TENG, Y.; WANG, X.; ZOU, L.; HUANG, M.; DU, X. Experimental and theoretical study on the binding of 2-mercaptothiazoline to bovine serum albumin. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 14–19, 2015.

TEPPEN, B.; AGGARWAL, V. Thermodynamics of organic cation exchange selectivity in smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, p.119-130, 2007.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using Citrus limonum (lemon) leaf. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 97–103, 2014.

THUE, P.; SOPHIA, A.; LIMA, E.; WAMBA, A.; ALENCAR, W.; REIS, G.; RODEMBUSCH, F.; DIAS, S. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 30-44, 2018.

TOHDEE, K.; KAEWSICHAN, L.; ASADULLAH. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. **Jounal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2821-2828, 2018a.

TOHDEE, K.; KAEWSICHAN, L.; ASADULLAH. Potential of BCDMACl modified bentonite in simultaneous adsorption of heavy metal Ni (II) and humic acid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, 5616-5624, 2018b.

TOOR, M.; JIN, B.; DAI, S.; VIMONSES, V. Activating natural bentonite as a costeffective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 653–661, 2015.

TORGUT, G.; TANYOL, M.; BIRYAN, F.; PIHTILI, G.; DEMIRELLI, K. Application of response surface methodology for optimization of Remazol Brilliant Blue R removal onto a novel polymeric adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 406-414, 2017.

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F. Surface Properties of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 6, cap. 1, p. 5-31, 2015.

TRAN, L.; WU, P.; ZHU, Y.; YANG, L.; ZHU, N. Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 348–356, 2015.

TRIGUEIRO, P.; RODRIGUES, F.; RIGAUD, B.; BALME, S.; JANOT, J.; SANTOS, I.M.G.; FONSECA, M.G.; OSAJIMA, J.; WALTER, P.; JABER, M. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? **Dyes and Pigments**. v. 159, p. 384-394, 2018.

TRIPATHY, D. B.; MISHRA, A.; CLARK, J.; FARMER, T. Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21(2), p. 112–130, 2018.

TUNÇ, S.; DUMAN, O.; KANCI, B. Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, p.37-47, 2012.

UMMARTYOYIN, S.; BUNNAK, N.; MANUSPIYA, H. A comprehensive review on modified clay based composite for energy based materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 466-472, 2016.

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BRASIL, J. L.; DA CUNHA, B.M.; SIMON, N. M.; CARDOSO, N. F.; NOREÑA, C. P. Z. Application of brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr (VI) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, p. 67-76, 2008.

VIEIRA, F. T. G.; OLIVEIRA, A. L. M.; MELO, D. S.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G. Crystallization study of SrSnO₃:Fe. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 507–512, 2011.

VOLZONE, C.; RINALDI, J. O.; ORTIGA, J. Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium–montmorillonite clays. **Journal of Environmental Management**, v. 79, p. 247-252, 2006.

WAN, D.; LI, W.; WANG, G.; CHEN, K.; LU, L.; HU, Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 988–996, 2015.

WANG, B.; LIANG, W.; GUO, Z.; LIU, W. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 336–361, 2015.

WANG, G.; WANG, S.; SUN, Z.; ZHENG, S.; XI, Y. Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye. **Applied Clay Science**, v. 148, p.1-10, 2017.

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. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, p. 914:920, 2009.

WU, N.; WAN, L. Y.; WANG, Y.; KO, F. Conversion of hydrophilic SiOC nanofibrous membrane to robust hydrophobic materials by introducing palladium. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 750–757, 2017.

WU, X. L.; ZHAO, D.; YANG, S. T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite. **Desalination**, v. 269, p. 84–91, 2011.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, p.515-525, 2005.

XING, X.; LV, G.; ZHU, W.; HE, C.; LIAO, L.; MEI, L.; LI, Z.; LI, G. The binding energy between the interlayer cations and montmorillonite layers and its influence on Pb^{2+} adsorption. **Applied Clay Science**, v. 112-113, p. 117-122, 2015.

YAN, L.; QIN, L.; YU, H.; LI, S.; SHAN, R.; DU, B. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 1074-1081, 2015.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 209, p. 172-184, 2014.

YE, J.; LI, X.; HONG, J; FAN, Q. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. **Materials Science in Semicinductor Processing**, v. 39, p. 17-22, 2015.

YU, K.; XU, J.; JIANG, X.; LIU, C.; MCCALL, W.; LU, J. Stabilization of heavy metals in soil using two organo-bentonites. **Chemosphere**, v. 184, p. 884–891, 2017.

YU, L.; WANG, D.; TAN, Y.; DU, J.; XIAO, Z.; WU, R.; HUANG, J. Super tough bentonite/SiO₂-based dual nanocomposite hydrogels using silane as both an intercalator and a crosslinker. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 53–60, 2018.

YUEHONGA, M.; JIANXI, Z.; HONGPINGA, H.; PENG, Y.; WEI, S.; DONGA, L. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, p. 122-129, 2010.

ZHANG A.; MU B.; LUO Z.; WANG A. Dyes and Pigments Bright blue halloysite/CoAl₂O₄ hybrid pigments: Preparation, characterization and application in waterbased painting. **Dyes and Pigments**, v. 139, 473-481, 2017.

ZHANG, B.; DONG, Z.; SUN, D.; WU, T.; LI, Y. Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 49, p. 208-218, 2016.

ZHANG, L.; ZHANG, B.; WU, T.; SUN, D.; LI, Y. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p. 118–129, 2015.

ZHANG, R.; LI, F.; ZHANG, N.; SHI, N. Benzene hydrogenation over amorphous NiB/bentonite catalyst and promoting effect of Nd. **Applied Catalysis A: General**, v. 239, p. 17-23, 2003.

ZHANG, S. X.; ZHOU, Y. M.; TIAN, L. G.; CHEN, J. X.; TORRES, R. T.; SERRANO, E.; LI, S. Z.; CHEN, S. H.; AI, L.; CHEN, J. H.; XIA, S.; LU, Y.; SHAN, L.; TENG, X. J.; XU, W.; GU, W. P.; GONG, S. T.; ZHOU, X. N.; GENG, L. L.; H, W. Antibiotic resistance and molecular characterization of diarrheagenic *Escherichia coli* and non-typhoidal *Salmonella* strains isolated from infection in Southwest China. **Infect Dis Poverty**. v. 7: 53, 2018.

ZHAO, Y.; ABDULLAYEV, E.; VASILIEV, A.; LVOV, Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 406, p. 121–129, 2013.

ZHOU, L.; CHEN, H.; JIANG, X.; LU, F.; ZHOU, Y.; YIN, W.; JI, X. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 16-21, 2009.

ZHOU, C. H. Overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 87-96, 2011.

ZHOU, K.; ZHANG, Q.; WANG, B.; LIU, J.; WEN, P.; GUI, Z.; HU, Y. The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 281–289, 2014.

ZHU, J.; COZZOLINO, V.; PIGNA, M.; HUANG, Q.; CAPORALE, A.G.; VIOLANTE, A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. **Chemosphere**, v. 84, p. 484-489, 2011.

ZHU, J.; SHEN, W.; MA, Y.; MA, L.; ZHOU, Q.; YUAN, P.; LIU, D.; HE, H. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organo-montmorillonites and their thermal stability. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 301–309, 2012.

ZHU, L.; TIAN, S.; ZHU, J.; SHI, Y. Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, p. 191–199, 2007.

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

ZHU, Y.; FREE, M. L.; WOOLLAM, R.; DURNIE, W. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 159–223, 2017.

ZHU, Y.; WANG, Q.; LUO, H.; ZHANG, G.; YU, Y. Efficient and facile strategy to substituted 2-aminothiazoles via ring opening of α -nitroepoxides. **Tetrahedron**, v. 74, p. 7143-7147, 2018.

ANEXO I

Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 7080–7090



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes

Deoclecio F. Brito^{a,b}, Edson C. da Silva Filho^c, Maria G. Fonseca^{b,*}, Maguy Jaber^d^a Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, 584295, Campina Grande, Paraíba, Brazil^b Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE – LACOM), 58051970, João Pessoa, Paraíba, Brazil^c Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Centro de Tecnologia, UFPI, 64064-260, Teresina, Piauí, Brazil^d Sorbonne Université, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, CNRS UMR 8220, UPMC – Tour 23, 3ème étage, couloir 23-33, BP 225, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Bentonite
Organoclay
Anionic dyes
Adsorption

ABSTRACT

Organobentonites were prepared using three cationic surfactants tetradecyl- (C14), hexadecyl- (C16) and octadecyltrimethylammonium (C18) bromides in the proportions of 100% and 200% of the cationic exchange capacity (CEC) at 323 K under microwave irradiation for 5 min. The XRD patterns indicated the formation of intercalated hybrids with *d* values in the range 1.83–2.00 nm. CHN elemental analysis showed better organofunctionalization of the clay matrix for the organobentonites obtained with 200% of the CEC and longer organic alkyl chains and agreed with thermogravimetric analysis. Infrared spectroscopy suggested the presence of the organic moieties on organobentonites, showing typical absorptions of CH₂ and CH₃ groups. The solids were applied for Remazol blue RN dye removal from a single and synthetic effluent sample. The influences of the pH, adsorbent dosage, contact time and initial dye concentration were systematically investigated. The data were fitted to different kinetic and equilibrium models. All of the adsorption processes were adjusted to pseudo-second order and Langmuir models. The organobentonites showed good performance in dye removal at a pH of 2 for the solids obtained with 100% of the CEC, and the dye removal was independent of the pH for the other solids, which is in agreement with the zeta potential measurements. The optimal reaction time was 60 min, except for Bent-C16-200%. The best dye removal efficiency (100%–211 mg g⁻¹) for the Bent-C14-200% sample with 500 mg/L of dye concentration.