



**UEPB**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

**CRISTIANE ARAGÃO DA SILVA**

**BENTONITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ORGÂNICOS PARA  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE ANIÔNICO VERMELHO DE  
REMAZOL**

**CAMPINA GRANDE –PB**

**2023**

**CRISTIANE ARAGAO DA SILVA**

**BENTONITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ORGÂNICOS PARA  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE ANIÔNICO VERMELHO DE  
REMAZOL**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Orientador:** Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito

**Coorientador:** Pesq. Dr. Erivaldo Genuino Lima

**CAMPINA GRANDE –PB**

**2023**

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

S586b Silva, Cristiane Aragão da.  
Bentonitas modificadas com cátions orgânicos para aplicação na adsorção do corante aniônico vermelho de remazol [manuscrito] / Cristiane Aragão da Silva. - 2023.  
72 p. : il. colorido.  
  
Digitado.  
Dissertação (Mestrado em Química ) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.  
"Orientação : Prof. Dr. Deoclécio Ferreira de Brito , Departamento de Química - CCT. "  
1. Bentonitas. 2. Corantes. 3. Adsorção. 4. Azo-corantes. I.  
Título  
  
21. ed. CDD 540

CRISTIANE ARAGÃO DA SILVA

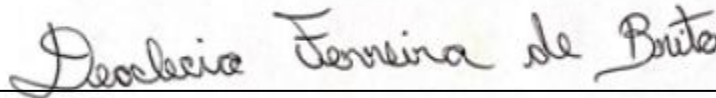
**BENTONITAS MODIFICADAS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS PARA  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE ANIÔNICO VERMELHO  
DE REMAZOL**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

Aprovada em: 25/10/2023.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito  
(Orientador – UEPB)



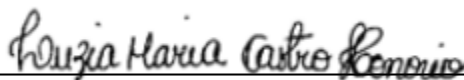
---

Erivaldo Genuíno Lima  
(Coorientador – INSA)



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vandeci Dias dos Santos  
(Membro Interno – UEPB)



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Luzia Maria Castro Honório  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)  
Examinadora Externa

Dedico este trabalho a Deus, porque sem Ele nada eu seria. Ao meu esposo Altembek Santos e aos meus filhos Adriel e Ana Lara, razões do meu viver.

## AGRADECIMENTOS

Em uma fase tão importante da minha vida, quero agradecer a Deus, nosso Criador e Pai, por me reerguer e dar forças todos os dias.

Ao meu esposo, que me ajuda e incentiva em todos os momentos. Sem ele nada disso seria possível. A ele só tenho a agradecer por todo apoio, paciência e amor;

Aos meus filhos Adriel e Ana Iara, razão do meu viver. Só o fato de vocês existirem já me dá ânimo e coragem para vencer qualquer batalha e sempre seguir em frente;

Ao meu orientador Deoclecio Brito, sou extremamente grata por ter me acolhido em sua equipe e por toda orientação, paciência e conhecimentos adquiridos com você;

Ao meu coorientador e amigo Erivaldo Lima, por ter feito o CHN no laboratório do INSA, por sua orientação, contribuições e por sua amizade;

Aos meus pais Severina Pereira e Severino Aragão (in memoriam), que sempre me deram forças e se alegraram com minhas conquistas;

Aos meus irmãos Sandro, José Antônio, Walter Luiz e Luiza, pelo companheirismo e apoio sempre que eu preciso;

A minha sogra Maria do Ceo, e minha cunhada Alexciana Santos, por todo apoio, ajuda e paciência, cuidando dos meus filhos e me auxiliando em tudo que preciso;

Aos meus amigos, que me apoiam e me deram forças para seguir em frente. Em especial Denise Ferreira, que sempre me incentivou e me ajudou para que eu chegasse até aqui. A Cristiane Tavares, Katiuscia Deodato, Simone Mendes, que sempre me apoiaram, me incentivaram e torceram por mim;

A minha amiga Lívia Pereira que me acompanhou e me ajudou várias vezes no LABSIQ, além de sempre se mostrar uma amiga fiel, companheira e solícita;

A amiga que o LABSIQ me proporcionou Maria Talita, que me ajudou muito na pesquisa e que sempre me incentiva a seguir com mais ânimo;

A amiga Shirlene Albuquerque, que o PPGQ fortaleceu a amizade, agradeço por toda ajuda, incentivo e amizade, com certeza você tornou essa jornada mais leve e agradável;

Aos amigos, Palloma, Kevla e Joselilton, que ganhei no PPGQ e me ajudaram muito a chegar até aqui, sempre oferecendo apoio e incentivo;

Ao professor e amigo Ezequiel Fragoso, pelo incentivo e direcionamento para o início dessa pós-graduação, pelos conhecimentos partilhados como professor do programa e por ter aceitado trazer suas contribuições, fazendo parte da banca examinadora da qualificação;

A equipe do ECIT. Francisco Ernesto do Rêgo, local onde trabalho, em especial o trio Gestor nas pessoas de Maria Emilia, Renata Almeida e Katiuscia Deodato por terem possibilitado e aceitado eu conciliar o trabalho/mestrado, minha eterna gratidão;

À professora Dr<sup>a</sup>. Vandeci Dias, por ter aceitado de prontidão participar da banca e por toda sua contribuição desde a graduação;

A professora Dr<sup>a</sup>. Luzia Maria por aceitado participar da banca de defesa final desse trabalho;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ da UEPB. Em especial, Deoclécio Ferreira, Simone Simões, Mary Cristina, Ricardo Olímpio, Juracy Lucena, Ezequiel, e Conceição, por todos os conhecimentos compartilhados nas aulas;

Ao secretário da Pós-Graduação em Química, David Jr. Pela eficiência e prontidão em nos atender;

A FAPESQ/PB pelo incentivo financeiro para compra de materiais essenciais no desenvolvimento da pesquisa;

A LACOM, nas pessoas de Geneton e Saulo pelas análises de DRX realizadas, a Jéssica Luisa A. Do Nascimento por toda paciência e disposição para ajudar e por juntamente com Adervando terem feitos as análises de FTIR;

Ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA) por ter permitido realizar caracterizações em seu laboratório;

Enfim, agradeço a todos que contribuíram direto ou indiretamente para a concretização dessa conquista.



## RESUMO

Um dos problemas que tem gerado bastante discussão nos últimos anos é o descarte incorreto de resíduos de azo corantes em corpos aquáticos, seja por seu potencial poluidor ou pela grande quantidade descartada anualmente, surgindo à necessidade de tecnologias eficientes e economicamente viáveis para amenizar esse problema. Esse trabalho teve como objetivo sintetizar híbridos adsorventes baseados em bentonitas abundantes no estado da Paraíba modificadas com cátions orgânicos e aplicar na adsorção de azo corante vermelho de remazol. Na síntese dos híbridos foi utilizado como agente modificador da bentonita o cátion hexadeciltrimetilamônio pelo o método de troca iônica, variando-se tempo (1 e 3h) e a temperatura (25 °C e 60 °C) de síntese, como forma de avaliar a influência desses parâmetros na formação dos híbridos. Após a síntese, os híbridos foram caracterizados por DRX, FTIR e análise elementar de CHN, aplicados no processo de adsorção do azo corante vermelho de remazol RB, no qual foi avaliado a influência de variáveis como o tempo de contato, pH do meio, massa do adsorvente e concentração do corante para se otimizar o processo. Os resultados de caracterização dos híbridos sintetizados demonstraram a eficiente formação dos mesmos, visto que os padrões de DRX apresentaram deslocamento do pico principal da montmorillonita para valores menores de  $2\theta$  quando comparado com a bentonita bruta, indicando um aumento no espaçamento basal da argila (saindo de 1,26 nm na bentonita bruta para até 2,04 nm nos híbridos sintetizados) e, conseqüentemente indicando a incorporação do cátion orgânico na região interlamelar. Os espectros de FTIR corroboraram com os resultados de DRX e apresentaram, para todos os híbridos, bandas bem evidentes em aproximadamente 2922, 2850 e 1480  $\text{cm}^{-1}$ , bandas essas atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos de ligações C-H e estiramentos  $\text{CH}_3$ , respectivamente. Essas bandas são características de compostos orgânicos e não são observadas no espectro da bentonita bruta, os resultados da análise elementar de CHN, comprovaram a presença de nitrogênio nos híbridos. Todos os híbridos sintetizados apresentaram potencial de adsorção do corante vermelho de remazol RB, chegando a 99,3% para o híbrido sintetizado com 1 horas de agitação a temperatura de 60°C e 99,5% para o híbrido sintetizado com 3 horas de agitação também temperatura de 60°C.

**Palavras-chave:** bentonitas; azo corantes; surfactantes; adsorção.

## ABSTRACT

One of the problems that has generated much discussion in recent years is the incorrect disposal of azo dye residues in water bodies, either because of its polluting potential or the large amount discarded annually, resulting in the need for efficient and economically viable technologies to alleviate this problem. This work aims to synthesize adsorbent hybrids based on bentonites abundant in the state of Paraíba modified with organic molecules and cations and apply in the adsorption of azo dye. The hexadecyltrimethylammonium cation was used as bentonite modifying agents. Hybrids modified by the hexadecyltrimethylammonium cation were synthesized using the ionic exchange method, varying the time (1 and 3h) and temperature (25 °C and 60 °C) of synthesis, as a way of evaluating the influence of these parameters on the formation of the hybrids. After the synthesis, the hybrids were characterized by XRD, FTIR and elemental analysis of CHN, applied in the process of adsorption of the red remazol RB azo dye, in which the influence of variables such as contact time, medium pH, mass of adsorbent and dye concentration to optimize the process. The characterization results of the synthesized hybrids demonstrate their efficient formation, since the XRD patterns presented displacement of the main peak of the montmorillonite to values lower than  $2\theta$  when compared to the crude bentonite, indicating an increase in the basal spacing of the clay (from 1.26 nm in the crude bentonite to up to 1.89 nm in the synthesized hybrids) and, consequently, the incorporation of the organic cation in this region. The FTIR spectra corroborated the XRD results and showed, for all hybrids, very evident bands at approximately 2922, 2850 and 1480  $\text{cm}^{-1}$ , these bands attributed to asymmetric and symmetric stretching of C-H bonds and  $\text{CH}_3$  stretching, respectively. These bands are characteristic of organic compounds and are not observed in the spectrum of crude bentonite, the results of the elemental analysis of CHN, confirmed the presence of nitrogen in the hybrids. All hybrids synthesized showed potential for adsorption of the red remazol RB dye, reaching 99.3% for the hybrid synthesized with 1 hour of stirring at a temperature of 60°C and 99.5% for the hybrid synthesized with 3 hours of stirring also temperature of 60°C.

**Keywords:** bentonites; azo dyes; surfactants; adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura da Montmorillonita.....	18
Figura 2 - Estrutura do Brometo de Hexadeciltrimetilamônio. ....	19
Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila.....	19
Figura 4 - Processo de adsorção envolvendo adsorvente e adsorvato.....	26
Figura 5 - Mecanismo de (a) adsorção física e (b) adsorção química.....	27
Figura 6 - Etapas do processo de adsorção. ....	28
Figura 7 - Etapas de transferência de massa de adsorção. ....	29
Figura 8 - Estrutura molecular do vermelho remazol RB. ....	36
Figura 9: Esquema experimental para a síntese e obtenção da organobentonita .....	39
Figura 10 - Esquema experimental dos ensaios de adsorção.....	41
Figura 11 - Padrões de DRX para Bent, Bent-C16-1h-25°C, Bent-C16-1h-60°C, Bent-C16-5h-25°C e Bent-C16-5h-60°C.....	45
Figura 12 - Espectros de FTIR para bentonita bruta e híbridos sintetizados.....	46
Figura 13 - Influência do tempo na adsorção do corante.....	48
Figura 14 - Isotermas de tempo para a capacidade de adsorção de corante aniônico .....	51
Figura 15 - Influência do pH na adsorção do corante.....	52
Figura 16 - Capacidade adsorptivas com relação ao pH.....	52
Figura 17 - Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante.....	54
Figura 18 - Isotermas de massa para a capacidade de adsorção de corante aniônico vermelho de remazol RN para os bentonitas modificadas com surfactante.....	54
Figura 19 - Bent C16-3h- 60°C após o a adsorção com variação da massa do adsorvente .....	55
Figura 20 - Influência da concentração do corante.....	56
Figura 21 - Influência da concentração do corante.....	56
Figura 22 - Imagem da solução do corante antes e após o processo de adsorção com 50 mg do adsorvente, concentração inicial de 200 mg/L e após 300 min de agitação.....	58
Figuras 23 e 24 - Híbridos após os testes de dessorção.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros variantes na síntese. ....	38
Tabela 2 - Resultados da análise elementar Carbono, hidrogênio e Nitrogênio. ....	47
Tabela 3 - Porcentagem de adsorção em relação ao tempo de contato.....	50

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 Aplicações das bentonitas em diferentes áreas.....	21
QUADRO 2 - Bentonitas modificadas com espécies orgânicas e aplicadas em processos de adsorção.....	23
QUADRO 3 - Classificação dos corantes segundo o modo de fixação.....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Bent-** Bentonita

**Bent-C16-100%-** Bentonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio considerando 100% da capacidade de troca catiônica da bentonita

**C16-** Brometo de hexadeciltrimetilamônio

**CTC-** Capacidade de Toca Catiônica

**DRX-** Difração de Raios X

**FTIR-** Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Objetivo.....	14
1.1.1	<i>Objetivo geral</i> .....	16
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
2.1	Montmorillonita: Definição, estrutura e propriedades .....	17
2.2	Bentonitas .....	20
2.2.1	<i>Modificações químicas em bentonitas</i> .....	22
2.3	Adsorção: Definição e características .....	24
2.3.1	<i>Fatores que interferem no processo de adsorção</i> .....	30
2.4	Corantes .....	32
2.4.1	<i>Azo-corantes</i> .....	34
2.4.2	<i>corante Vermelho de Remazol RB</i> .....	35
3	MATERIAS E MÉTODOS.....	37
3.1	Materiais .....	37
3.2	Métodos .....	38
3.3.1	<i>Preparação da solução de corante</i> .....	38
3.3.2	<i>Ajuste do pH da solução</i> .....	38
3.3.3	<i>Preparação das organobentonitas adsorventes</i> .....	38
3.4	Caracterização .....	40
3.5	Testes de adsorção.....	40
3.5.1	<i>Parâmetros que influenciam na adsorção</i> .....	41
3.5.1.1	Influência do tempo.....	41
3.5.1.2	Influência de pH inicial da solução do corante .....	42
3.5.1.3	Influência da massa de adsorvente.....	42
3.5.1.4	Influência da concentração do corante.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	Análises da difração de raios-x (DRX).....	44
4.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a bentonita bruta e para os híbridos. ....	46
4.3	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.....	47
4.4	Testes de adsorção.....	48
4.4.1	<i>Isotermas de tempo</i> .....	48
4.4.1	<i>Isotermas de pH</i> .....	51
4.4.2	<i>Influência da massa de adsorvente</i> .....	53
4.4.3	<i>Influência da concentração inicial do corante</i> .....	56
4.4.4	<i>Testes de dessorção</i> .....	58
5	CONCLUSÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	60
	REFERÊNCIAS.....	62

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente exploração dos recursos naturais, recorrente às necessidades primárias e secundárias dos seres humanos vem acarretando diversos problemas ambientais, principalmente pelas atividades industriais (OZÇELIK *et al.*, 2020). Essas atividades afetam majoritariamente os corpos hídricos, a exemplo dos corantes sintéticos lançados na natureza pelas indústrias têxteis, que possuem alta carga de toxicidade para o meio ambiente, são de difícil degradação, além de serem lançados em grandes quantidades no ambiente, principalmente os azo corantes (CAGLAR *et al.*, 2021).

O descarte sem tratamento prévio e feito de forma incorreta dos efluentes têxteis leva, de maneira acelerada, a diminuição do oxigênio dissolvido na água e, conseqüentemente, o desequilíbrio do ecossistema. Na presença de corantes sintéticos, a luz solar não consegue chegar às camadas mais profundas dos corpos aquáticos, dificultando a ação fotossintética do meio, comprometendo a qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática. Dentre eles, os corantes da classe azo são mais complicados devido ao longo tempo de degradação, toxicidade e por resistirem a tratamentos biológicos (SALAHUDDIN *et al.*, 2018; KAUSAR *et al.*, 2018).

Problemas ambientais relacionados aos meios aquáticos são ainda mais preocupantes na região do semiárido, onde a escassez de água é uma característica marcante, então se faz necessário buscar tratamentos viáveis capazes de solucionar ou amenizar esse problema, buscando materiais que tenham um baixo custo econômico e seja eficiente, principalmente para poluentes recalcitrantes que são de difícil degradação (BRITO *et al.*, 2019).

Dentre os materiais estudados para esses fins, podem-se destacar as argilas bentonitas que além de serem abundantes no estado da Paraíba apresentam propriedades que permitem diferentes modificações em sua estrutura e tem um baixo custo econômico, além disso, vários tratamentos podem ser feitos para aumentar essas propriedades, como a organofilização e a pilarização (PARODIA *et al.* 2022).



As argilas organofílicas são obtidas através da substituição de cátions no espaço entre suas camadas por compostos orgânicos, como surfactantes (HE et al., 2019).

Isso implica que a estrutura e as propriedades das argilas organofílicas são influenciadas tanto pelo surfactante utilizado quanto pelo tipo de mineral empregado. Essa capacidade de mudança de propriedades torna as bentonitas ainda mais proveitosas para aplicação no processo de adsorção. A literatura é rica em trabalhos que bentonitas modificadas são aplicadas na adsorção de diferentes tipos de poluentes, visto que elas apresentam alta área superficial específica, estabilidade térmica e capacidade de troca catiônica (MORANDINI, 2014).

Vale destacar que a adsorção é um tratamento promissor para remoção de poluentes, podendo produzir efluentes de melhor qualidade devido à sua alta eficiência e ter uma aplicação relativamente simples e seletiva (ZHANG, et al., 2020). Foram realizados trabalhos que comprovaram a eficácia do método de adsorção, incluindo o uso da argila branca para adsorção do azul de metileno, com uma taxa de 96,07% de rendimento (EGBUNA, et al. 2015). Outro estudo utilizou a dolomita termicamente modificada como adsorvente para a remoção do corante azul 5G em meio aquoso, obtendo uma taxa de rendimento de 100% (LIMA, et al. 2015). Além disso, os corantes azul indosol e laranja indosol foram removidos da água utilizando a montmorilonita como adsorvente, com rendimentos de 97,14% e 94,04%, respectivamente (SILVA, 2014). Outros trabalhos com argilas envolveram técnicas para aumentar a eficiência da adsorção na remoção de resíduos, como o tratamento da argila esmectítica organofílica com carbonato de sódio e sal de amônio quaternário, resultando em uma taxa de remoção de fenol superior a 80% (CAVALCANTI, et al., 2019).

Porém não são todos os tipos de poluentes que a bentonita bruta consegue remover, como é o caso de poluentes de espécies aniônicas, a exemplo do corante vermelho de remazol RB utilizado neste trabalho, ela na forma bruta, só adsorve compostos catiônicos, surgindo à necessidade de modificações químicas na sua estrutura para que a mesma adquira esta capacidade.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar híbridos baseados em bentonitas modificadas com o cátion orgânico hexadeciltrimetilamônio e aplicá-los na adsorção do corante vermelho de remazol RB.

### 1.1.2 *Objetivos específicos*

- Preparar argilas organofílicas utilizando como agente modificador o cátion orgânico hexadeciltrimetilamônio;
- Caracterizar os híbridos sintetizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise elementar CHN;
- Estimar parâmetros que podem influenciar no processo de síntese dos híbridos (tempo e temperatura);
- Estudar os principais parâmetros que afetam a adsorção: concentração inicial do corante, pH do meio, massa do adsorvente e tempo de contato;
- Avaliar a eficiência da adsorção dos híbridos sintetizados através da espectroscopia UV-VIS.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Montmorillonita: Definição, estrutura e propriedades

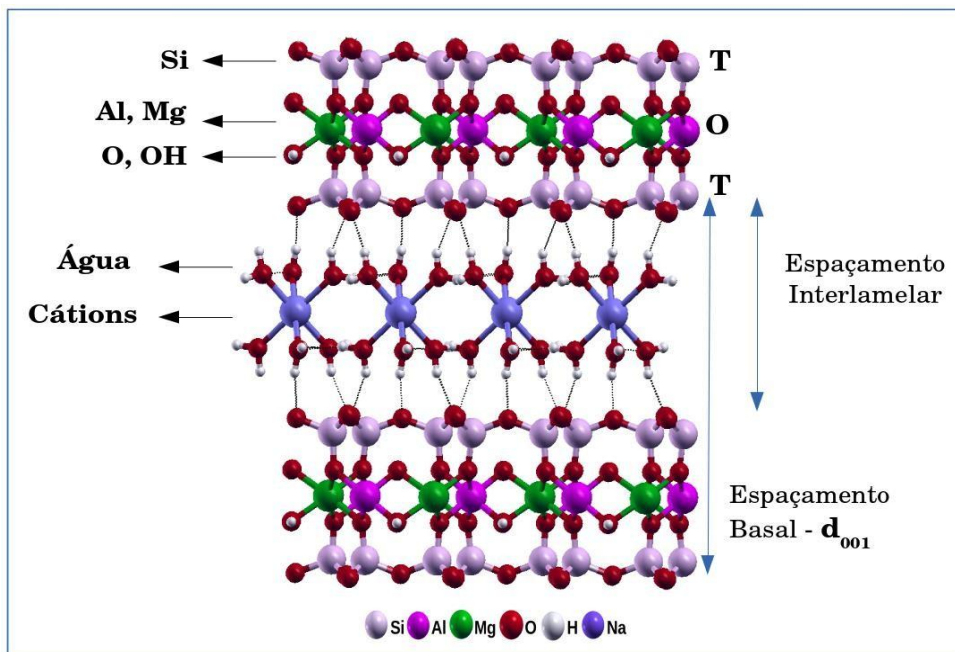
As argilas sempre foram bastante utilizadas pela humanidade em atividades corriqueiras para as mais diversas aplicações. Atualmente se conhece mais de 40 aplicações industriais (MACHADO *et al.*, 2018), como por exemplo, fabricação de instrumentos domésticos como painéis e jarros ornamentais, na produção de géis e graxas lubrificantes entre outros. Sua grande vantagem se dá pelo baixo custo e obtenção em grande escala, além de possuírem propriedades físicas e químicas que favorecem pesquisas na produção de materiais modificados (MORANDINI, 2014), apresentando excelentes propriedades de adsorção e como principais características a alta capacidade de troca catiônica, capacidade de inchamento quando em contato com a água, grande área superficial específica e baixa condutividade hidráulica (MACHADO *et al.*, 2018).

A montmorilonita, principal argilomineral constituinte das bentonitas, possui estrutura lamelar constituída por duas camadas tetraédricas apontadas para dentro e na parte central uma camada octaédrica. Íons de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  ocupam as camadas tetraédricas, enquanto que  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ocupam os octaédricos, e ainda, possuem os cátions trocáveis hidratados, principalmente  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , presentes nos espaços interlamelares para equilibrar a carga negativa da camada, devido às substituições isomórficas (LAMBRI *et al.*, 2010).

Ela possui capacidade de separar suas lamelas quando em contato com a água, tem um tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$  e possui um formato de lamelas finas e irregulares que se aglomeram durante a secagem. Quando as lamelas de montmorilonita entram em contato com a água, as moléculas desta são adsorvidas na superfície das folhas de sílica e ocorre a separação entre elas. Esse processo é conhecido como inchamento interlamelar. Devido a isso, essas lamelas podem ser facilmente separadas através de modificação química ou por algum método físico adequado (ZHU *et al.*, 2019).

A representação da estrutura da montmorillonita está ilustrada na Figura 1

Figura 1 Representação da estrutura da Montmorillonita



Fonte: PAIVA *et al.*, 2008.

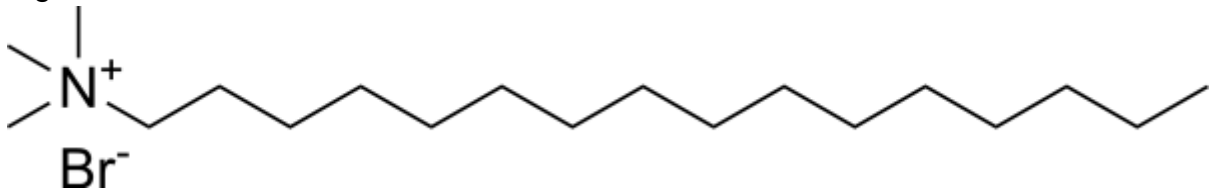
O tipo de cátion presente na região interlamelar da argila é o que irá definir a natureza e o comportamento da montmorillonita, como também sua aplicação (LUPI, 2019). Quando se trata da bentonita sódica, o cátion de  $\text{Na}^+$  na região interlamelar lhe confere uma espessura de aproximadamente 0,25 nm, já com  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  essa espessura passa a ser de 0,42 a 0,45 nm, mostrando assim que a natureza do cátion de compensação irá definir o espaço interlamelar da argila (SHAMSUDDIN *et al.*, 2014).

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) corresponde a quantidade de cátions que um argilomineral pode absorver e trocar na região interlamelar por outras espécies químicas, o valor da CTC é atribuído em miliequivalentes do determinado cátion por 100g do argilomineral ou em  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ , em unidade definida pela IUPAC (MORANDINI, 2014), sendo uma propriedade fundamental dos sólidos, visto que é pela troca de cátions, que a montmorillonita modifica suas propriedades físico-químicas e conseqüentemente se consegue, neste trabalho utilizou-se o processo de troca iônica para incorporar o cátion orgânico hexadeciltrimetilamônio

na região interlamenar da montmorillonita, no qual o cátion orgânico é trocado pelos cátions de  $\text{Na}^+$  naturalmente presentes nesta região da bentonita bruta.

A estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio pode ser observada na Figura 2.

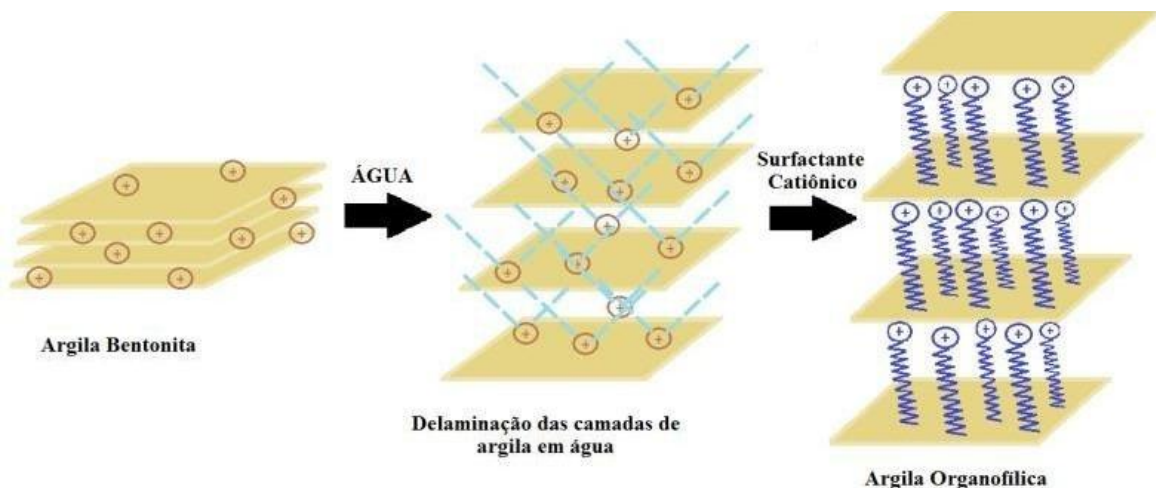
Figura 2 - Estrutura do Brometo de Hexadeciltrimetilamônio.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A CTC da montmorillonita está entre 80 - 120  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ , o que possibilita a obtenção de compostos híbridos, como também devido a sua maciez, alta resistência a solventes, boa resistência mecânica e elevada capacidade de exfoliação (SANTOS, 2019).

Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila.



Fonte: COSTA, 2015.

Vale lembrar que a montmorillonita, além de ser modificada na região interlamelar, pode também ser modificada na superfície e nas bordas (SANTOS, 2019). Ela é capaz de adsorver grande diversidade de contaminantes orgânicos em

solução aquosa, dependendo do tipo de modificação realizada, pois sua estrutura e propriedades lhes conferem esse atributo, frequentemente utilizada em processos de adsorção/degradação nos tratamentos de resíduos (ZHU et al., 2015)

## 2.2 Bentonitas

Um tipo de argila bastante reportada na literatura é a bentonita, inicialmente atribuída a uma rocha argilosa descoberta na região de Fort Benton, Wyoming-EUA (daí o nome bentonita), a qual possui propriedades plástica e coloidal (MORANDINI, 2014). Hoje o termo bentonita está ligado a uma argila constituída principalmente por argilominerais do grupo das esmectitas, principalmente a montmorillonita, principal componente, origina-se mais frequentemente das alterações das cinzas vulcânicas (DOMINGUES NETO, 2019).

A interação entre as lamelas da bentonita é alterada pela presença de cátions adsorvidos em sua estrutura. O cátion predominante tem influência direta sobre as propriedades finais do material e é utilizado como critério de classificação (MACHADO *et al.*, 2018). A presença do cátion  $\text{Na}^+$  na bentonita sódica resulta no aumento do espaçamento entre as lamelas, o que facilita a absorção de água em maior volume quando comparado ao cátion  $\text{Ca}^{2+}$  encontrado na bentonita cálcica (NONES *et al.*, 2015; BARAST *et al.*, 2017).

As bentonitas possuem uma ampla gama de aplicações na indústria devido a suas características excepcionais. Sua alta porosidade, resultante das substituições nas camadas, juntamente com a granulometria das partículas e a presença de flocos finos, proporcionam propriedades únicas que são altamente valorizadas. Além disso, as bentonitas possuem uma elevada área superficial e uma grande capacidade de troca de cátions, o que as torna extremamente versáteis (PANDEY, 2017).

Outras propriedades notáveis das bentonitas incluem sua estabilidade térmica e mecânica, que permitem seu uso em condições de alta temperatura e pressão. Além disso, as bentonitas possuem sítios ativos específicos, proporcionando uma maior eficiência em diversas aplicações industriais (UDDIN, 2017).

Por fim, a viabilidade econômica das bentonitas também é um fator importante a ser considerado. Sua disponibilidade e custo relativamente baixo tornam seu uso uma opção atraente para indústrias de diversos segmentos.

Dessa forma, as bentonitas têm um papel fundamental em várias áreas industriais, devido às suas múltiplas propriedades e benefícios (Guo et.al., 2020).

O Quadro 1 apresenta algumas utilizações das bentonitas aplicadas em diferentes áreas.

QUADRO 1 Aplicações das bentonitas em diferentes áreas.

Área de aplicação	Título da pesquisa	Referência
<b>Farmacêutica e cosmética</b>	Caracterização e purificação de bentonita natural argelina para aplicações farmacêuticas e cosméticas.	<b>BABAHOUM, et.al., (2021)</b>
<b>Farmacêutica e cosmética</b>	Qualificações cosméticas e farmacêuticas da bentonita egípcia e sua adequação como carreador de drogas para o medicamento Praziquantel	<b>DARDIR, et.al., (2018).</b>
<b>Farmacêutica</b>	Caracterização da bentonita egípcia do Plioceno da região de Sohag para uso farmacêutico	<b>ELSHATER, et.al., (2018).</b>
<b>Indústria petrolífera</b>	Efeitos De Surfactantes Na Organofilização De Argilas Bentoníticas Para Uso Em Fluidos De Perfuração De Base Microemulsionada	<b>GARNICA, et.al., (2018).</b>
<b>Meio ambiente/ construção civil</b>	Incorporação sustentável de compósito de argila cal-bentonítica para produção de tijolos ecologicamente corretos	<b>JAVED, et.al., (2020).</b>
<b>Construção civil</b>	Influência de diversas bentonitas nas propriedades mecânicas e impermeabilidade de argamassas cimentícias	<b>LIU, et.al.,(2020)</b>
<b>Tratamento de água</b>	Aplicação de bentonita etíope para tratamento de água contendo zinco. Contaminantes emergentes	<b>TADESSE, SH (2022)</b>

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

### **2.2.1 Modificações químicas em bentonitas**

As bentonitas são minerais muito versáteis principalmente por sua capacidade de modificação o que lhes garante um alto interesse nas áreas da comercialização industrial e isso é possível devido os diferentes tipos de tratamentos que vem a modificar sua estrutura e, conseqüentemente, originar novos materiais (MORANDINI, 2014). A adsorção de espécies aniônicas, como exemplo de corantes, é possível principalmente com o auxílio de argilas modificadas, uma vez que através das modificações se consegue obter características específicas para cada aplicação (TANURE, 2021).

Entre as argilas modificadas, destacam-se as organofílicas que contém, em suas camadas estruturais, moléculas ou cátions orgânicos intercalados; elas possuem um grande potencial de adsorção e apresentam grande valor em diversas aplicações industriais. A intercalação de espécies orgânicas em montmorillonitas é um modo de construir híbridos orgânico/inorgânicos (CAVALCANTI, 2021). Uma aplicação frequente de organobentonita é na adsorção de corantes têxteis aniônicos e catiônicos dos corpos aquáticos (QUEIROGA *et al.*, 2019). No entanto, a capacidade de adsorção para corantes básicos é maior do que para os ácidos (NGULUBE *et al.*, 2017). O quadro 2 apresenta bentonitas modificadas com espécies orgânicas e aplicadas em processos de adsorção.



QUADRO 2 - Bentonitas modificadas com espécies orgânicas e aplicadas em processos de adsorção.

<b>Espécie orgânica incorporada na bentonita</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Octadeciltrimetilamônio	Adsorção e fotofenton de 2,4-diclorofenol	LI et al (2018)
Cetiltrimetilamônia	Adsorção de diclofenaco e ibuprofeno	GHEMIT et al (2019)
Tetradeciltrimetilamônio	Adsorção do corante azul de remazol	BRITO et al (2019)
Cetiltrimetilamônia	Adsorção de fenol e anilina	WU et al (2020)
Octadeciltrimetilamônio	Adsorção de Ibuprofeno	MALVAR et al (2020)
Cetiltrimetilamônio	Adsorção do corante laranja G	OUACHTAK et al (2021)
Quitosana	Adsorção do corante azul de metileno	MINISY et al (2021)
Poliestireno	Adsorção do corante azul de metileno	ALEKSEEVA et al (2021)
Quitosana	Adsorção do corante azul de metileno	ZHAO et al (2022)
Quitosana	Adsorção do corante amarelo-17 e do verde brilhante	ELTABEY et al (2022)

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

As bentonitas podem ser modificadas por surfactantes que são substâncias reconhecidas por sua capacidade de modificar as características de uma superfície ou interface de um líquido, diminuindo a tensão superficial e a energia livre. Esses compostos orgânicos são amplamente estudados devido às suas diversas aplicações, tais como detergentes para lavagem de roupas, emulsificantes, produtos anticorrosivos, na recuperação de óleos e na produção de medicamentos, eles são amplamente consumidos em todo o mundo e despertam grande interesse científico (TRIPATHY et al., 2018).

Comumente, os surfactantes convencionais são caracterizados pela presença de uma prolongação polar e hidrofílica, junto a uma ou mais cadeias alquilas hidrofóbicas. Essa composição concede propriedades peculiares, tais como a habilidade de estabelecer interações com a água por meio da porção hidrofílica, bem como interações com substâncias hidrofóbicas, como hidrocarbonetos, utilizando-se da parte hidrofóbica (WU et al., 2020)

A bentonita é composta principalmente pelo argilomineral montmorillonita, o qual possui uma estrutura cristalina composta por uma folha de alumina octaédrica entre duas folhas de sílica tetraédricas, com átomos de oxigênio compartilhados entre as camadas. Essas unidades de três camadas são empilhadas uma sobre a outra, com átomos de oxigênio presentes entre as camadas.

A adição de magnésio (ou outros cátions) na camada octaédrica, substituindo o alumínio, e a substituição isomórfica de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) na camada tetraédrica por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), produzem uma carga negativa permanente nas camadas, graças à troca de diversos cátions pela bentonita (ULHAQ et al., 2021). Ela é hidrofílica por natureza, o que a torna inadequada para a adsorção de moléculas orgânicas apolares. No entanto, a substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos, como moléculas de surfactantes, nas intercamadas da bentonita, aumenta sua eficiência na adsorção de compostos orgânicos (AHMAD et al., 2018)

### **2.3 Adsorção: Definição e características**

Há muito tempo, o fenômeno de adsorção é experimentado pelos seres humanos (KONG; ADIDHARMA, 2019), por ser um processo de separação amplamente aplicado, principalmente em remediação ambiental, devido ao custo reduzido e alta eficiência. Os modelos de isoterma podem fornecer informações sobre o mecanismo do processo, o que é importante para o projeto do sistema de adsorção (WANG; GUO, 2020).

A tecnologia de adsorção tem sido utilizada no tratamento de água devido ao seu baixo custo e alta eficiência (FRANTZ, 2020), é eficaz no tratamento avançado de águas residuais aplicados pelas indústrias para minimizar poluentes inorgânicos e

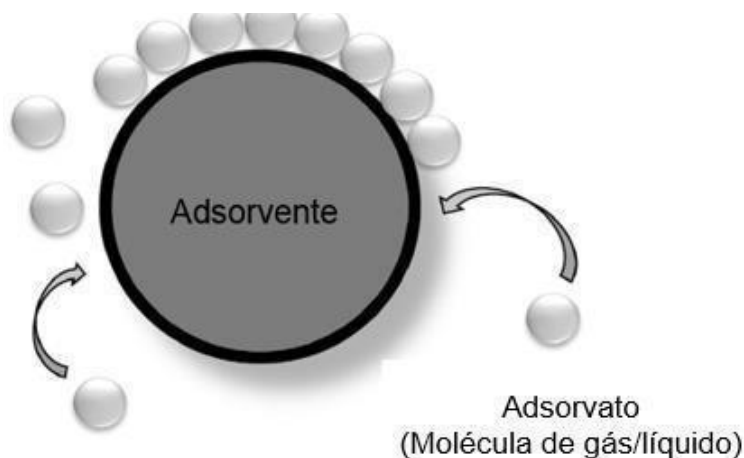
orgânicos existente em seus efluentes (YAGUB *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2016) e também tem a capacidade de remover poluentes em baixas concentrações com baixo consumo de energia (ANU, 2015; AHMAD *et al.*, 2015). Os modelos cinéticos de adsorção têm sido usados para avaliar o desempenho do adsorvente e investigar os mecanismos de transferência de massa de adsorção (WANG; GUO, 2020).

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que ocorre a transferência de massa, fundamentada na aptidão que certos sólidos (adsorventes) apresentam em concentrar em sua superfície substâncias específicas (adsorbatos) existentes em fase líquida, sólida, gasosa ou dissolvida (YAGUB *et al.*, 2014; BRITO, 2019; TANURE, 2021), permitindo a separação dos demais componentes presentes na solução, conforme sua seletividade.

Na atualidade, é um mecanismo bastante utilizado no tratamento de água para remoção de diferentes tipos de metais pesados (GOHER *et al.*, 2015; MTHOMBENI *et al.*, 2016; AL-JUBOURI; HOLMES, 2017), devido a sua viabilidade ambiental e econômica (JAWED; PANDEY, 2019), aplicação simples, fácil manutenção e alta eficiência (WANG *et al.*, 2018), sendo também muito utilizada na remoção de corantes de corpos aquáticos, como observado no Quadro 2, entre outros tipos de poluentes.

Segundo Silva Filho (2019), o processo de adsorção acontece quando um adsorvente é colocado em contato com o líquido contendo o soluto a ser adsorvido, e é atingido o equilíbrio ou a superfície do adsorvente esteja saturada. Para Costa (2015), o mecanismo de adsorção ocorre quando uma molécula de gás ou líquido (adsorvato) é anexada à superfície de um sólido ou líquido (adsorvente) e cria uma molécula atômica, conforme Figura 4.

Figura 4 - Processo de adsorção envolvendo adsorvente e adsorvato.



**Fonte:** Traduzido de RUDI *et al.*, (2020); COSTA (2015).

Esse fato ocorre devido à existência de forças desequilibradas ou residuais na superfície de uma fase líquida ou sólida. As forças de desequilíbrio residual continuam a atrair e reter as espécies moleculares conforme elas alcançam a superfície. O adsorvato é absorvido pelo adsorvente quando a atração entre o adsorvato e o adsorvente surge devido às forças de ligação, como forças de Van der Waals (forças fracas) ou ligação covalente (forças fortes) (ECHEVERRIGARAY, 2018).

De acordo com Rashid e Yaqub (2017), a adsorção é um processo interativo que liga o componente da fase líquida à superfície do adsorvente sólido, interagindo fisicamente (fisissorção) ou quimicamente (quimissorção), dependendo das forças intermoleculares.

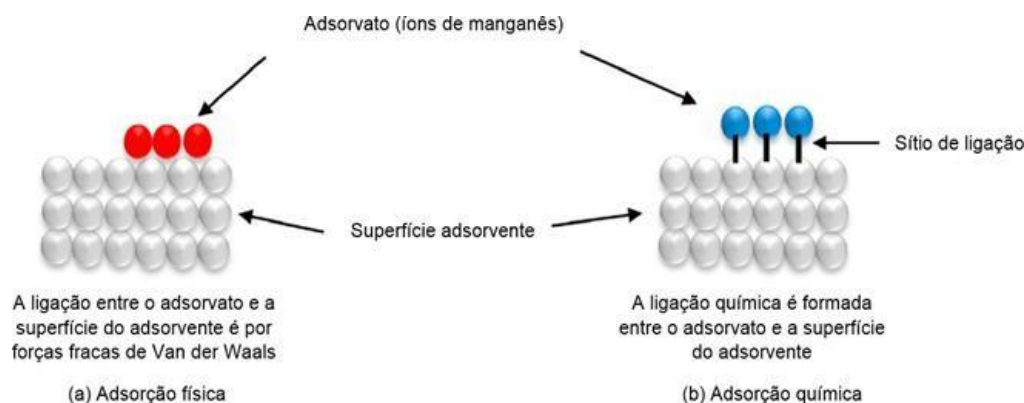
A adsorção desempenha um papel importante em muitas aplicações de adsorventes para concentrar compostos valiosos ou remover poluentes para catalisadores. Nas fases gasosa e líquida, os fenômenos de adsorção podem ser semelhantes e os resultados são frequentemente transferidos. Mas os solventes desempenham um papel e podem alterar o comportamento de adsorção, mesmo para adsorvatos fortes a adsorção em fase líquida é diferente (CHERKASOV, 2020).

Segundo Miranda (2014), a adsorção é um fenômeno espontâneo, no qual ocorre uma redução na entropia do sistema e da energia livre superficial ( $\Delta G^\circ$ ), sendo geralmente descrita como processo de quimissorção ou fisissorção com base na força de interação entre o adsorvato e o substrato (ECHEVERRIGARAY, 2018).

No processo físico (fisissorção) os efeitos atrativos entre as moléculas do meio e do sólido são relativamente fracos, do tipo intermolecular, envolvendo principalmente as forças de Van der Waals (COELHO, 2018), no processo químico (quimissorção) a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte, quanto a de uma ligação química (SIMS *et al.*, 2019; SINGH; GUPTA, 2016; LIU *et al.*, 2019). As moléculas aderem à superfície do adsorvente formando uma ligação química através da troca de elétrons (ALMEIDA, 2015; SILVA FILHO, 2019).

De acordo com Jin *et al.* (2017), a fisissorção possui baixa entalpia e ocorre em baixa temperatura. Abaixo do ponto de ebulição do adsorvato, sendo reversível. A quimissorção tem alta entalpia e ocorre em todas as temperaturas e é irreversível. A Figura 5 ilustra os mecanismos de adsorção físicoquímica entre adsorvente e adsorvato.

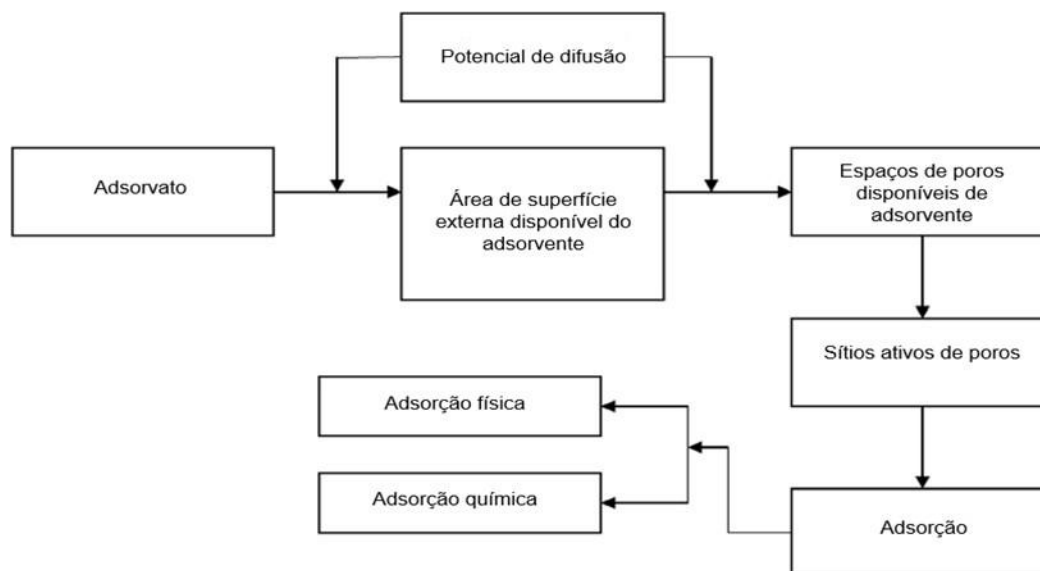
Figura 5 - Mecanismo de (a) adsorção física e (b) adsorção química.



**Fonte:** Adaptado de RUDI *et al.* (2020).

A adsorção física é capaz de formar um mecanismo de adsorção multicamadas que fornece alta capacidade de adsorção. Pelo contrário, a adsorção química é limitada à adsorção em monocamada e elimina seletivamente vestígios de materiais de soluções aquosas. Assim, a regeneração e reutilização do adsorvente também é diferente devido a sua reação irreversível (FREITAS, 2020). A Figura 6 ilustra as etapas que envolvem o processo de adsorção.

Figura 6 - Etapas do processo de adsorção.

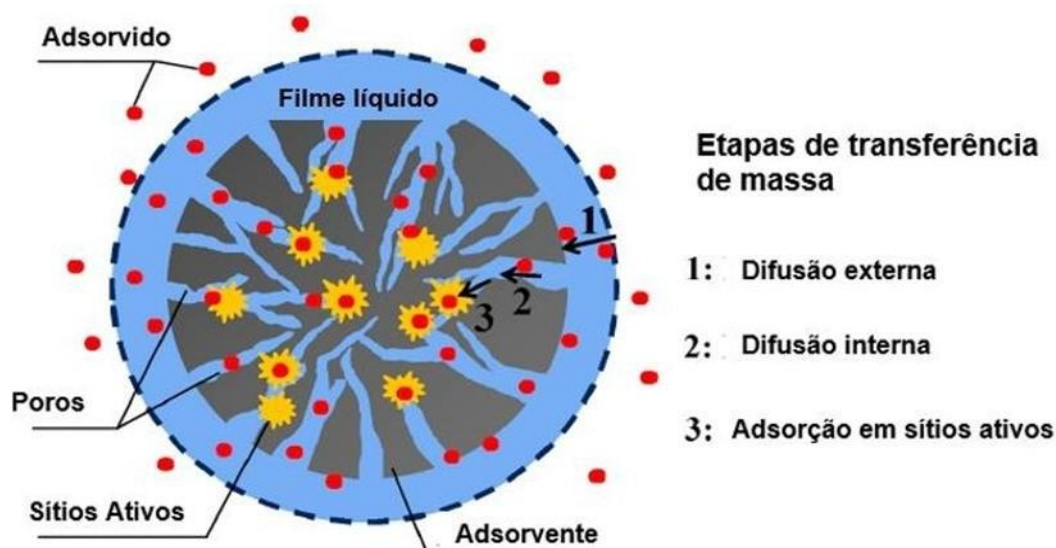


**Fonte:** Adaptado de RUDI *et al.* (2020); ARVELOS (2017)

O adsorvato é difuso na superfície externa do adsorvente devido ao potencial de difusão que é determinado pela concentração do adsorvato e a área de superfície externa acessível no adsorvente (VALVERDE, 2020). O potencial de difusão ocorre em uma única etapa ou na combinação das etapas, como difusão externa, difusão de poro, difusão de superfície e adsorção na superfície de poro. Depois disso, o adsorvato é difundido nos poros disponíveis do adsorvente. Durante o processo de adsorção, todos os locais ativos expostos são ocupados por adsorção física ou química (ARVELOS, 2017).

O estudo cinético de adsorção fornece informações sobre a taxa de adsorção, o desempenho do adsorvente usado e os mecanismos de transferência de massa (SILVA, 2019). Conhecer a cinética de adsorção é essencial para o projeto dos sistemas de adsorção. A cinética de transferência de massa de adsorção inclui três etapas (WANG; GUO, 2020), conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Etapas de transferência de massa de adsorção.



Fonte: Adaptado de WANG; GUO (2020).

No processo de difusão externa, o adsorvato é transferido através do filme líquido ao redor do adsorvente. A diferença de concentração entre a solução a granel e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa. Na difusão interna está descrito a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente. Na terceira etapa de transferência de massa ocorre a adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente.

A adsorção é extensivamente utilizada na retirada de micro poluentes orgânicos e inorgânicos solubilizados em água. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares os quais possuem grande capacidade de adsorção de poluentes da água, no entanto, seu uso é limitado devido ao seu elevado custo (MIRANDA, 2014). Por esta razão, adsorventes naturais de baixo custo vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos, objetivando substituir os adsorventes convencionais utilizados (LEE; TIWARI, 2012).

O emprego de materiais argilosos como adsorventes de custo reduzido tem sido uma tecnologia promissora, mostrando a importância desses materiais na remoção de substâncias tóxicas (MUNDIM, 2019). A aplicação de argilas para a remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos em ambiente aquoso sofre

influência de alguns fatores como a composição química, a área superficial específica, a capacidade de troca catiônica e as interações de superfície (SANTOS, 2015).

Segundo Miranda (2014), a alteração química de argilas possibilita a adequação das características físico-químicas, incorporando funcionalidades para utilização em diferentes classes de aplicações tecnológicas. As bentonitas apresentam versatilidade para diferentes tipos de tratamentos e/ou modificações originando novos materiais e, conseqüentemente, ampliando o seu campo de aplicação (MORANDINI, 2014; BRITO, 2019).

### **2.3.1 Fatores que interferem no processo de adsorção**

A adsorção é considerada uma das alternativas mais eficazes na remoção de corantes, não havendo formação de intermediários e dependendo exclusivamente de fatores físicos como interação adsorvente/adsorbato, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, tempo de contato e pH (YAGUB *et al.*, 2014). A intensidade de adsorção depende também da natureza e da concentração do adsorbato. Segundo Scremin (2015), para seleção apropriada do adsorvente a ser empregado se faz necessário o entendimento das propriedades de equilíbrio e da cinética de adsorção.

A adsorção é um processo de superfície, assim, uma área superficial específica grande é preferível por ampliar a capacidade de adsorção, no entanto, o surgimento de uma área superficial interna grande em volume limitado pode provocar o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção.

Segundo Silva (2019), a temperatura também é um parâmetro indicador da natureza do processo de adsorção, determinando se o processo é exotérmico ou endotérmico. No processo endotérmico, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura e isto pode ocorrer devido ao aumento da mobilidade das moléculas do adsorbato e/ou um aumento no número de sítios ativos para a adsorção em decorrência do aumento da temperatura.



Em contrapartida, a redução da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que o processo é exotérmico, o aumento da temperatura pode enfraquecer as forças de adsorção entre o adsorbato e o adsorvente, resultando na diminuição da capacidade de adsorção. É necessário destacar que os efeitos mencionados se relacionam ao movimento das moléculas do adsorbato, e depende do tipo e classe à qual pertence (SALLEH *et al.*, 2011).

Outro fator importante a ser considerado na adsorção é o tempo de contato para obtenção do equilíbrio reacional. Contudo, diferentemente dos outros parâmetros, o efeito do tempo de contato não apresenta um comportamento definido (CHINOUNE *et al.*, 2016).

Majoritariamente, se observa que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros minutos de contato e permanece gradualmente até atingiro equilíbrio, após essa fase a remoção percentual não apresenta alterações significativas (SILVA FILHO,2019).

De acordo com Zanette (2018), as características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade é de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos. O pH também influencia fortemente na adsorção, à medida que o mesmo determina a distribuição das espécies iônicas e neutras no procedimento. De acordo com Silva (2019), o pH de uma solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é bastante influenciada pelo pH, uma vez que a adsorção acontece devido às forças intermoleculares e a presença de íons na solução.

Na adsorção de corantes através de argilas bentonita, o pH da solução desempenha um importante papel devido às mudanças que podem ocorrer nas características da superfície da bentonita e na química do corante, estabelecendo 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).

Normalmente em valores baixos de pH (condições ácidas) ocorre uma ampliação da quantidade de remoção de corante aniônico, em virtude da atração eletrostática que acontece entre o corante aniônico e a superfície positivamente carregada do adsorvente. Por outro lado, em valores altos de pH (condições básicas), ocorre a repulsão eletrostática entre a superfície adsorvente carregada negativamente e o corante aniônico, reduzindo assim a capacidade de adsorção (FRANTZ, 2020; TANURE, 2021).

## 2.4 Corantes

Podemos constatar na literatura que a necessidade de buscar alternativas para que se conseguisse atribuir cor a objetos e tecidos é uma prática utilizada desde os primórdios da civilização, onde eram utilizados corantes de fontes naturais (ZANONI; YAMANAKA, 2016), os quais eram extraídos de plantas, fontes animais e/ou minerais (ALMEIDA, 2017). Porém, os corantes sintéticos substituíram os corantes naturais quase completamente, principalmente nas indústrias têxteis, que tiveram origem na Europa no século XVI, mas o primeiro corante sintético, chamado malveína, foi descoberto pelo químico inglês William H. Perkin. Essa descoberta revolucionou a formulação e a fabricação de corantes, possibilitando a síntese de uma grande variedade de corantes com diferentes tonalidades e em escala industrial. (PAVITHRA, 2019). Eles são utilizados para colorir diferentes matérias, são basicamente compostos químicos que podem se conectar a superfícies ou tecidos para conferir cor, reagindo ou não com o material de contato (YAGUB *et al.*, 2014).

Os corantes mais comumente utilizados são os corantes reativos, devido à sua capacidade de fixação e resistência nas fibras. Esses corantes reagem quimicamente para formar uma ligação covalente com a fibra. Essa ligação ocorre entre um átomo de carbono na molécula do corante e um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre na fibra (MARIN 2015). A estrutura geral de um corante reativo é composta por um grupo cromóforo, grupo ponte, grupo reativo à fibra e grupo de solubilização. Quando os corantes reativos interagem com as fibras celulósicas, eles podem reagir por substituição nucleofílica aromática ou por adição nucleofílica em alquenos (MARIN, 2015).

Com a demanda por corantes aumentando, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos cem anos, sendo que cerca de dez mil são produzidos em grande escala. No entanto, estima-se que atualmente apenas dois mil tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade se justifica porque cada tipo de fibra requer corantes com características específicas. (PAVITHRA, 2019)

Existem diferentes formas de classificar os corantes, seja de acordo com sua estrutura química ou com a forma como eles se fixam nas fibras têxteis. Os grupos mais importantes de corantes, em relação ao método de fixação, são: Reativos, diretos, azoicos, ácidos, básicos, à cuba, de enxofre, dispersivos e pré-metalizados (PELOSI, 2014). A classificação dos corantes segundo o modo de fixação está listados no quadro 3.

QUADRO 3 - Classificação dos corantes segundo o modo de fixação.

<b>Classe do corante</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Reativos</b>	Contém um grupo eletrolítico capaz de formar ligação com a fibra celulósica.	Algodão e linho
<b>Diretos</b>	Solúveis em água, contem mais de um grupo azo. Apresenta alto grau de exaustão, conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.	Algodão e viscose
<b>Ácidos</b>	Aniônicos, solúveis em água	Lã, seda e poliamida
<b>Básicos</b>	Catiônicos.	Sintética.
<b>A cuba</b>	Insolúveis em água. São aplicados. Insolúveis em água, porém em durante o processo de tintura eles são reduzidos em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Ex: corantes índicos.	Fibras acrílicas

<b>Enxofre</b>	Altamente insolúveis Em água.	Algodão
<b>Dispersivos</b>	Insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas, através de Suspensão.	Fibras celulósicas
<b>Pré-metalizados</b>	Possuem um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.	Fibras proteicas e poliamida

Fonte: Adaptado GUARADINE E ZONANE, 2020.

Os corantes podem ser facilmente detectados a olho nu e até mesmo em baixas concentrações de cerca de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Quando lançados em efluentes aquáticos, mesmo em pequenas quantidades, eles podem causar uma drástica mudança de cor nos rios, o que é facilmente percebido à olho nu. A falta de tratamento dos efluentes têxteis descartados nos corpos d'água pode levar rapidamente à redução do oxigênio dissolvido, desequilibrando o ecossistema, pois impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, prejudicando a atividade fotossintética do ambiente e comprometendo a qualidade da água. Isso pode resultar em efeitos tóxicos para a fauna e a flora (ALMEIDA et al., 2017)

Por esse motivo várias pesquisas são feitas a fim de buscar métodos eficazes para remover corantes têxteis dos corpos aquáticos, entre eles estão a coagulação, precipitação, eletroquímica, oxidação química, processos biológicos e adsorção (YAGUB *et al.*, 2014). Os vários métodos mencionados podem ser divididos em três tipos principais: biológicos, químicos e físicos (SILVA FILHO, 2019).

#### **2.4.1 Azo-corantes**

Dentre os diversos tipos de corantes, podemos destacar os corantes do grupo azos, por sua vasta aplicabilidade na escala industrial devido à grande quantidade de cores e tonalidades disponíveis, bem como o alto nível de pureza, controle da cor e capacidade de fixação ao material exposto, por este motivo, eles representam aproximadamente 70% da produção mundial (NATARAJAN et al., 2017)

Este conjunto de corantes contém em sua estrutura um grupo cromóforo (-N=N-); que é o principal responsável pela cor exibida por esses compostos e está ligado a um carbono com hibridização  $sp^2$ . Eles podem ser classificados de acordo com o número de grupos azo, como monoazo, disazo, trisazo e outros. Sua síntese ocorre por meio de diazotização, que resulta em uma estrutura altamente conjugada, conferindo a esses corantes uma ampla gama de cores utilizadas pela indústria na pintura de diversos produtos, principalmente tecidos (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

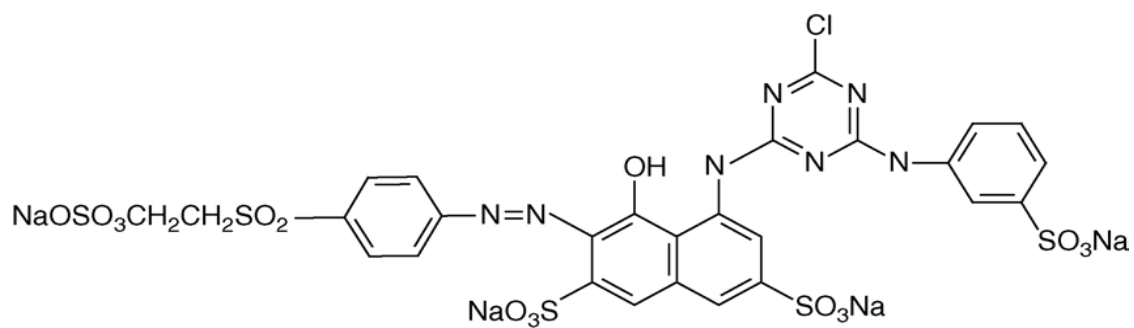
#### **2.4.2 corante Vermelho de Remazol RB**

O corante Vermelho de Remazol RB é um azo-corante reativo de cor vermelha, que contém dois grupos sulfonados em sua estrutura molecular, conferindo-lhe uma carga negativa em meio aquoso. Sua fórmula química é  $C_{25}H_{15}N_7Na_4O_{16}S_5$ , com uma massa molar de  $984,82 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ele possui o número do color index 17757 e sua absorbância máxima, ocorre na faixa de 510 a 518 nm, característico ao grupo azo, que está ligado ao cromóforo através da transferência de carga; Além disso, há uma banda de absorção em 287 nm associada ao grupo aromático (CERVANTES et al., 2009, CHEMICAL BOOK1, 2020).

Este corante é amplamente utilizado para tingir tecidos devido às suas propriedades bifuncionais, pois é capaz de se ligar à fibra têxtil por meio de seus grupamentos monoclorotriazina e vinilsulfona. As características dos corantes bifuncionais são determinadas pela presença de dois grupos reativos ligados a grupos cromóforos. Esses corantes contêm tanto um grupamento vinilsulfona quanto um grupamento clorotriazina, o que lhes confere maior capacidade de reação com as fibras. Além disso, os grupos de solubilização aumentam a solidez desses corantes. (MARIN 2015).

Apresenta alta estabilidade molecular e biológica, o que o torna altamente resistente aos tratamentos convencionais de degradação. Portanto, são necessários outros tipos de tratamentos para sua remoção. A estrutura molecular do vermelho de Remazol está representada na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura molecular do vermelho remazol RB.



**Fonte:** Elaborada pela autora, 2023.

### 3 MATERIAS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a realização desse trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Bentonita sódica (Bent), com capacidade de troca catiônica (CTC) 88 cmol(+)/kg.
- ✓ Cátion orgânico oriundo do brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) (Amresco) diluído em água destilada e com concentração de 100% da CTC da bentonita.
- ✓ Corante aniônico vermelho de remazol RB ( $C_{25}H_{15}N_7Na_4O_{16}S_5$ , MM = 984,82 g/mol) fornecido por a Dye Star Company, Brasil.
- ✓ Hidróxido de Sódio (NaOH);
- ✓ Ácido clorídrico (HCl);
- ✓ Beckers;
- ✓ Tubos de Ensaio;
- ✓ Pipetas Volumétricas;
- ✓ Balões Volumétricos;
- ✓ Erlenmeyers;
- ✓ Pissetas;
- ✓ Cubetas;
- ✓ Balança analítica;
- ✓ Centrífuga;
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Estufa;
- ✓ pHmetro;
- ✓ Papel de filtro Qualitativos;
- ✓ Funis;
- ✓ Água destilada.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparação da solução de corante

Inicialmente foram preparadas soluções de 200 mg/L do corante vermelho de remazol a qual foram utilizadas nos ensaios de tempo, massa e pH. Para os ensaios de concentração do corante foram preparadas soluções com concentrações variadas.

### 3.2.2 Ajuste do pH da solução

De acordo com os fatores estudados no planejamento experimental os pHs das soluções de 200 mg/L de cada corante foram ajustados para 3, 7 e 10 utilizando-se, quando necessário, hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Para o procedimento de ajuste, as soluções eram agitadas com um bastão de vidro, enquanto adicionava-se o ácido ou a base para ajustar ao valor de pH desejado. As medidas eram feitas em tempo real usando o equipamento pHmetro.

### 3.2.3 Preparação das organobentonitas adsorventes

Para a síntese dos híbridos, 4 g de bentonita foi misturado com 100 mL da solução do brometo de hexadeciltrimetilamônio numa concentração equivalente a 100% da CTC da bentonita. A mistura foi colocada sob agitação magnética constante, variando-se o tempo em 1 h e 3 h e a temperatura em 25 °C e 60 °C para posteriormente avaliar a influência de ambos os fatores na eficiência de síntese dos híbridos. Na Tabela 1 é apresentada os parâmetros que foram variados na pesquisa.

Tabela 1- Parâmetros variantes na síntese.

Tempo de troca iônica	Temperatura da síntese	Sólidos sintetizados
1h	25 °C	Bent-C16-1h-25 °C
1h	60 °C	Bent-C16-1h-60 °C
3h	25 °C	Bent-C16-3h-25 °C
3h	60 °C	Bent-C16-3h-60 °C

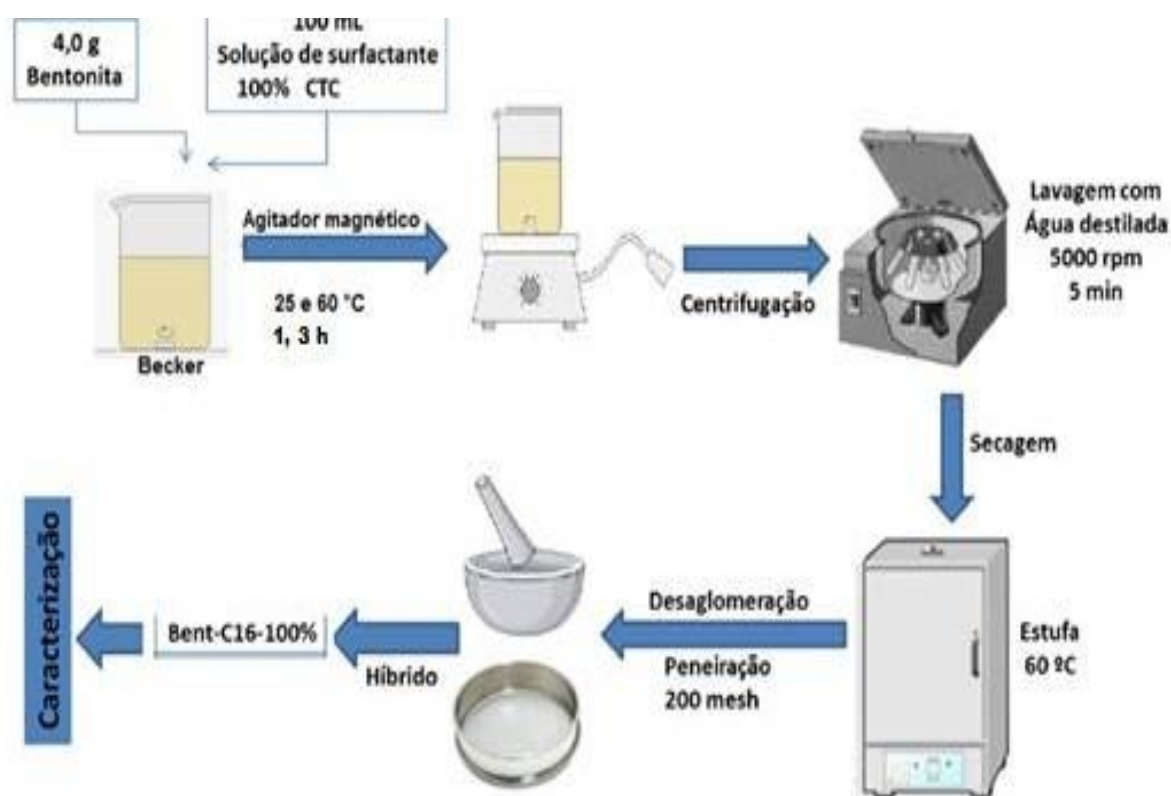
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.



Após a síntese dos híbridos, os mesmos foram separados da solução por centrifugação e posteriormente, lavadas com água destilada para remover o excesso de cátions orgânicos não incorporados na estrutura da bentonita, secos em estufa a 60 °C, desaglomerados, peneirados em peneira de 200 mesh, nomeados Bent-C16-1h-25°C, Bent-C16-3h-25°C, Bent-C16-1h-60°C, Bent-C16-3h-60°C e enviados para serem caracterizados.

O pH da solução foi monitorado antes e depois do processo de síntese, não apresentando variação significativa. Na Figura 9 pode-se observar o esquema do procedimento experimental da síntese da organobentonita.

Figura 9: Esquema experimental para a síntese e obtenção da organobentonita



Fonte: Adaptado de Brito *et al.* (2019).

### 3.3 Caracterização

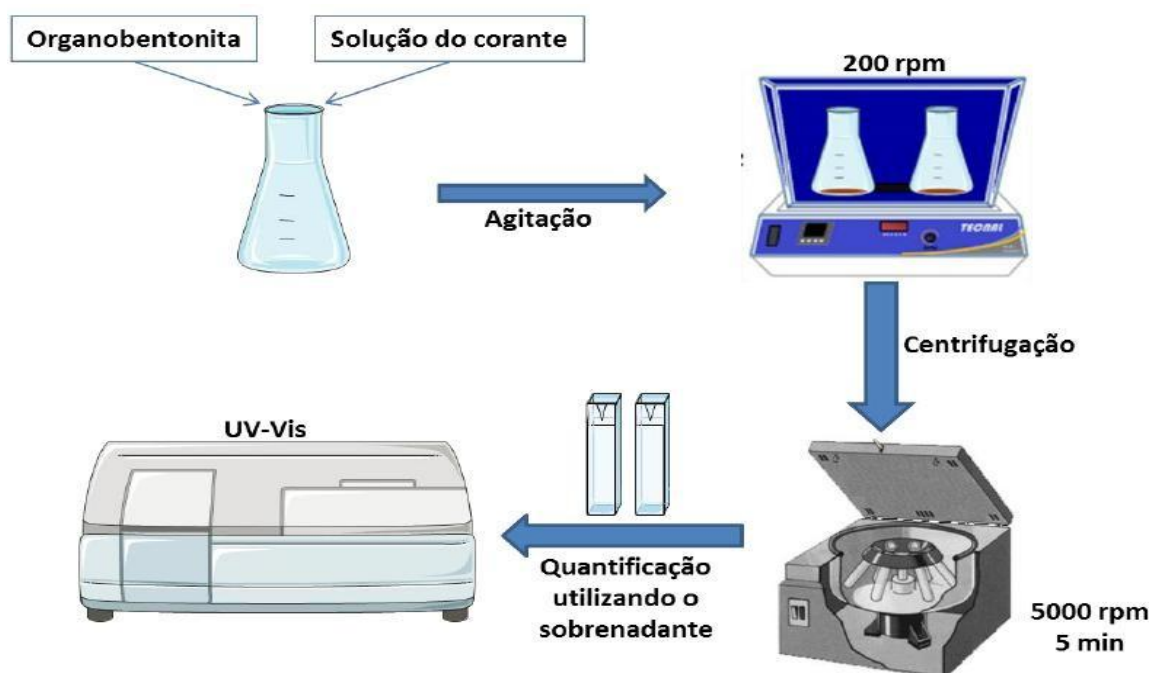
As caracterizações da bentonita bruta e das modificadas (híbridos) foram feitas por difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por análise elementar de carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN). Os difratogramas de DRX foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro modelo XD3A, marca Shimadzu, operando em velocidade de varredura de 0,030 s<sup>-1</sup>, utilizando como fonte de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) e  $2\theta$  de 1,5 a 70°, voltagem de 2 kV, à temperatura ambiente. Os espectros de FTIR foram obtidos a partir do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 acumulações, a análise elementar foi feita utilizando o LECO CNH modelo 628.

### 3.4 Testes de adsorção

Pelo método de batelada, foram realizados os testes de adsorção em meio aquoso, os híbridos foram colocados em contato com a solução do corante aniônico vermelho de ramazol RB em uma mesa agitadora com agitação constante a 200 rpm em temperatura ambiente. Realizou-se ensaios de adsorção a fim de construir as isotermas de tempo de contato do adsorvente com a solução do corante, de pH, massa do adsorvente e concentração do corante, verificando assim a influência de cada um desses parâmetros no processo de adsorção.

Ao fim de cada ensaio, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e feito a leitura da concentração do corante por espectroscopia de adsorção molecular na região do UV-Vis, utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo UV-1800, nas faixas de 1 - 50 ppm, com o comprimento de onda de 516 nm (região de maior absorção do vermelho de ramazol). A curva de calibração foi construída com padrão de concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>, (solução inicial do corante) afim de analisar a quantidade de corante adsorvido. A Figura 10 apresenta um esquema experimental de como foram feitos os ensaios de adsorção.

Figura 10 - Esquema experimental dos ensaios de adsorção.



Fonte: Adaptado de BRITO *et al.* (2019).

### 3.5.1 Parâmetros que influenciam na adsorção

#### 3.5.1.1 Influência do tempo

O primeiro parâmetro avaliado foi a influência do tempo no processo de adsorção. As amostras de 50mg da organobentonita foram colocadas em contato com 25mL da solução de vermelho de ramazol com concentração de 200 ppm a temperatura ambiente e mantidas sob agitação constante de 200 rpm. Os tempos de agitação foram: 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150, 180 min, 210 min e 240 min, 270 min e 300 min.

Durante as reações, o percentual de fotodegradação (%) foi determinado através da diferença entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante VR, utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-1800 (Shimadzu), no comprimento de onda de 516 nm, correspondente à máxima absorção do corante usado, que está relacionado com a ligação do grupo azo (N=N) do VR.

### 3.5.1.2 *Influência de pH inicial da solução do corante*

O pH do meio também exerce influência sobre o processo de adsorção, pois afeta tanto a carga da superfície do sólido quanto o grau de dissociação ou ionização da espécie a ser adsorvida. (GÖK et al, 2010). Por esse motivo, investigou-se o efeito do pH nos processos de adsorção variando o pH em: 3; 7 e 10. Para preparar a amostra foram utilizados 50mg da organobentonita em contato com 25mL de solução de vermelho de remazol mantidos sob agitação constante de 200ppm, por 5h a 25°C; Para ajustar o pH da solução de corante, foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos em concentração de 0,1mol/L.

### 3.5.1.3 *Influência da massa de adsorvente*

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

### 3.5.1.4 *Influência da concentração do corante*

Fixados o pH, a massa de adsorvente e o tempo de saturação, verificou-se então a influência da concentração inicial do corante, sendo as amostras das organobentonitas colocadas em contato com 25 mL de solução do corante vermelho de remazol RB em diferentes concentrações de 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 500 ppm e mantidas sob agitação pelo tempo de saturação apresentado anteriormente por cada sólido.

A partir dos resultados das isotermas experimentais, foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio ( $q$ ), em mg de adsorbato por g de adsorvente, através da Equação 1. Esta equação leva em consideração a concentração inicial do adsorbato ( $C_i$ , em  $\text{mg.L}^{-1}$ ), a concentração de adsorbato no equilíbrio ( $C_e$ , em  $\text{mg.L}^{-1}$ ), a massa do adsorvente ( $m$ , em g) e o volume do adsorbato ( $V$ , em L).

(Equação 1)

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

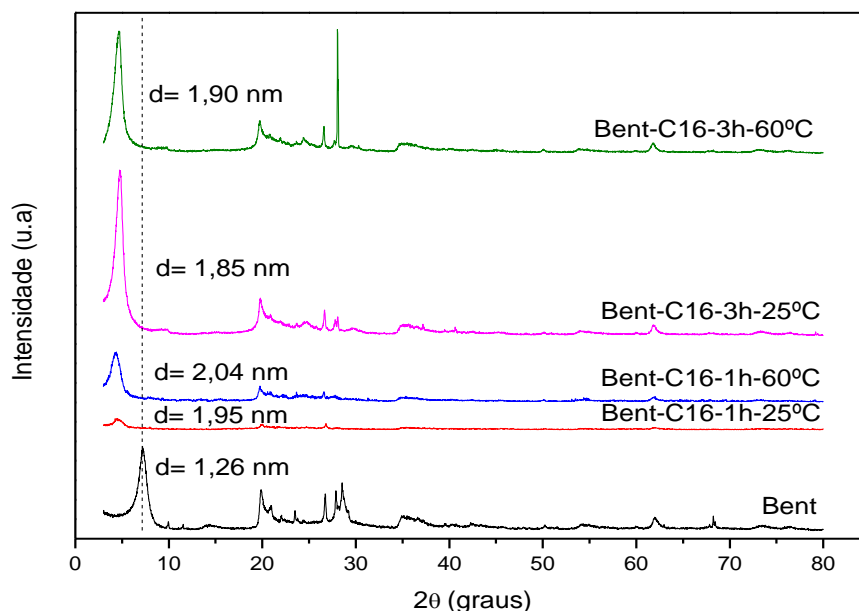
Neste tópico, estão apresentados os resultados das caracterizações dos híbridos e dos ensaios de adsorção, variando o tempo de contato entre os híbridos e a solução do corante, o pH do meio, a massa do adsorvente e a concentração do corante vermelho de remazol RB.

### 4.1 Análises da difração de raios-x (DRX)

A difração de raios X é considerada um método eficaz para determinar a presença e o efeito da intercalação da bentonita porque pode fornecer valores precisos de espaçamento basal (ZHU et al., 2023). A Figura 12 apresenta os padrões de difração de raios X para a bentonita bruta e para os híbridos sintetizados. É possível observar que a bentonita bruta apresenta os picos característicos do argilomineral montmorillonita, com o pico principal em valor de  $2\sigma$  de aproximadamente 7,04 apresentando um espaçamento basal de 1,26 nm, espaçamento típico de bentonitas sódicas (QUEIROGA, 2019).

Foi empregada a lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ), para calcular o espaçamento basal após a intercalação. Nessa equação,  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  representa o espaçamento basal e  $\theta$  representa o ângulo de difração.

Figura 11 - Padrões de DRX para Bent, Bent-C16-1h-25°C, Bent-C16-1h-60°C, Bent-C16-5h-25°C e Bent-C16-5h-60°C.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Em todos os híbridos sintetizados houve um deslocamento do pico principal para valores menores de  $2\sigma$ , fato que leva a um aumento no espaçamento basal da montmorillonita, esse aumento pode ser justificado pela possível entrada dos cátions orgânicos na região interlamelar da montmorilonita e, conseqüentemente, favorecendo a formação dos híbridos, uma vez que os cátions orgânicos são espécies grandes e quando incorporados na região interlamelar forçam a um aumento no espaçamento basal (QUEIROGA et al., 2019; ZHU et al., 2023).

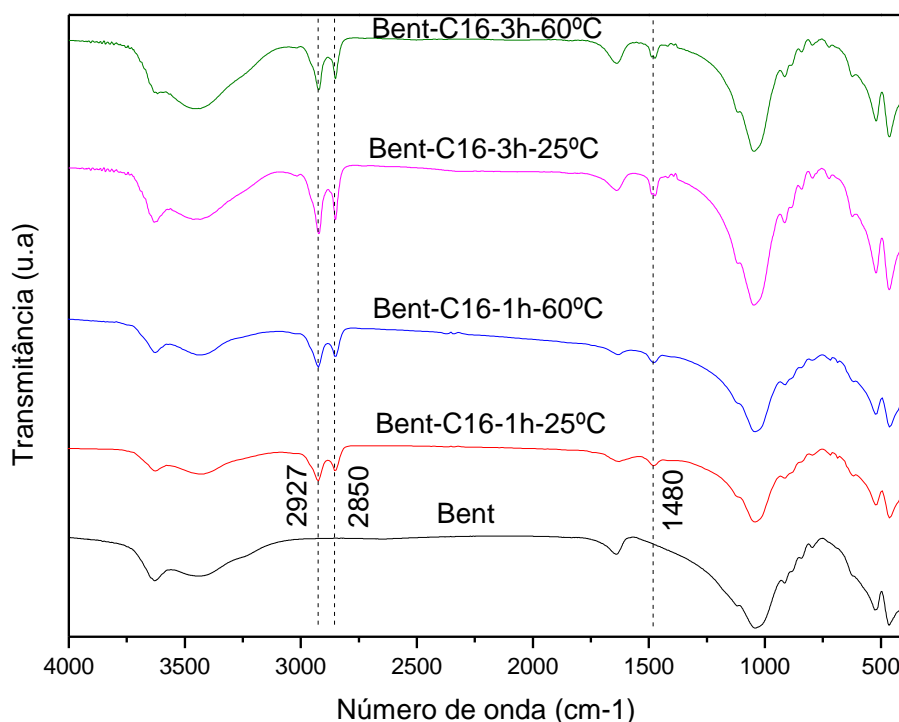
Nos padrões de DRX apresentados, observa-se que os híbridos apresentaram um aumento no espaçamento basal de 1,26 nm da bentonita pura (MM Hassanien et al., 2010; WP Gates et al., 2013; DE QUEIROGA et al., 2019), para 1,95 nm (Bent-C16-1h-25°C), 2,04 nm (Bent-C16-1h-60°C) e 1,85 nm (Bent-C16-3h-25°C) e 1,90 nm (Bent-C16-3h-60°C). Os híbridos que apresentaram maior espaçamento basal foram os sintetizados em temperatura de 60 °C.

Esses resultados de DRX indicam uma eficiente incorporação dos cátions orgânicos na região interlamelar da bentonita pelo método de síntese utilizado, favorecendo assim um aumento da eficiência de adsorção para compostos aniônicos (AHMAD et al., 2018).

#### 4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a bentonita bruta e para os híbridos.

A Figura 12 apresenta os espectros de FTIR para a bentonita bruta e para os híbridos sintetizados. Observa-se que o espectro para a bentonita bruta apresenta as bandas características do esqueleto inorgânico da montmorillonita (lado direito) e duas bandas em aproximadamente  $3630\text{ cm}^{-1}$  e  $3433\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramento das unidades OH estruturais e vibrações OH devido à presença de água de hidratação, respectivamente (QUEIROGA, 2019; KUMARESAN et al., 2020; BELKADI et al., 2022).

Figura 12 - Espectros de FTIR para bentonita bruta e híbridos sintetizados.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.



Os híbridos da bentonita apresentam bandas não observadas na bentonita bruta. Os espectros FTIR apresentaram as bandas características das vibrações simétricas das ligações C-H em aproximadamente  $2850\text{ cm}^{-1}$  e das vibrações assimétricas em aproximadamente  $2927\text{ cm}^{-1}$ , assim como uma banda em aproximadamente  $1480\text{ cm}^{-1}$  atribuída ligações N-H do grupo amônio dos cátions orgânicos (AHMAD *et al.*, 2018; ULHAQ *et al.*, 2021).

Também foi observado uma redução na intensidade das bandas de absorção em aproximadamente  $3433\text{ cm}^{-1}$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que a superfície da bentonita modificada pelos surfactantes passou de hidrofílica para hidrofóbica e que houve uma diminuição na quantidade de água presente na bentonita modificada (REN *et al.*, 2018). A partir destes resultados, pode-se concluir que os cátions orgânicos foram incorporados com sucesso na argila bentonita, corroborando com os resultados de DRX.

#### 4.3 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Os resultados obtidos da análise elementar de CHN para as argilas: bruta (Bent) e para os híbridos sintetizados são apresentados na Tabela 2. A organofilização foi confirmada ao se comparar a porcentagem de carbono da argila bentonita bruta, que é aproximadamente nulo, com o teor nas argilas sintetizadas, bem como a porcentagem de nitrogênio. Essa análise teve uma importância relevante ao confirmar a ocorrência da organofuncionalização da bentonita pelos surfactantes.

Tabela 2 - Resultados da análise elementar Carbono, hidrogênio e Nitrogênio.

Espécie	Massa (g)	C (%)	H (%)	N (%)
Bent	0,1043	0,11	1,94	-
Bent C16 1h 25°C	0,1055	17,51	1,833	0,8135
Bent C16 1h 60°C	0,1140	17,56	1,841	0,8087
Bent C16 3h 25°C	0,1003	17,76	1,845	0,8283
Bent C16 3h 60°C	0,1032	17,48	1,786	0,8187

Fonte: Elaborada pela autora, 2023

Pode-se observar que independente do tempo e temperatura de síntese, houve incorporação do material orgânico na estrutura da bentonita, comprovando a reprodutibilidade da síntese.

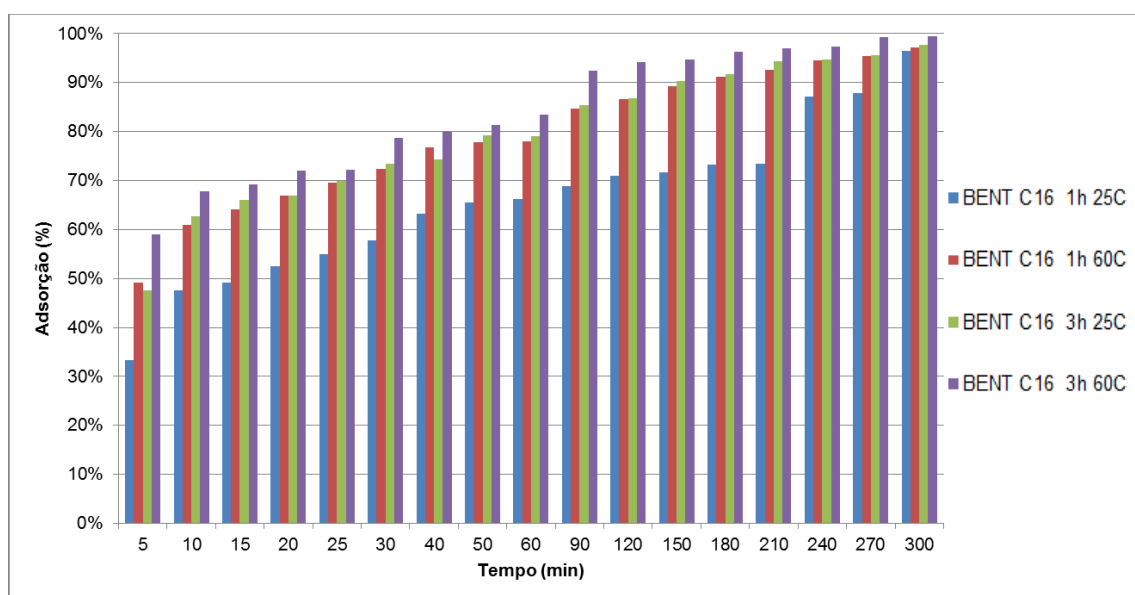
#### 4.4 Testes de adsorção

Os resultados dos testes de adsorção demonstraram que todos os híbridos aplicados são promissores e apresentam eficiência na adsorção do corante aniônico vermelho de remazol RB.

##### 4.4.1 Isotermas de tempo

A análise da cinética de adsorção de um corante aniônico ou catiônico em um determinado adsorvente é essencial para determinar as melhores condições de operação em um processo em grande escala. Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para analisar essa cinética (YAGUB et al., 2014). Neste estudo, foi investigado o efeito do tempo de contato entre os híbridos e a solução do corante aniônico vermelho de remazol RB. Os perfis resultantes estão representados nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 - Influência do tempo na adsorção do corante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Os dados cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio durante a adsorção é de aproximadamente 180 min, com percentuais de remoção muito semelhantes, sendo 91,23 e 91,66 e 96,32% para os híbridos Bent-C16-1h-60°C, Bent-C16-3h-25°C e Bent-C16-3h-60°C respectivamente, demonstrando o potencial de adsorção dos híbridos aplicados, resultados semelhantes puderam ser observados em Ulhaq et al., (2021). Conforme observa-se na Figura 14, o híbrido sintetizado em 3h apresentou uma cinética de adsorção mais rápida, chegando a uma adsorção maior que 60% já nos primeiros 10 min e em 90 min ultrapassou 90% do percentual de adsorção. Além disso, é possível perceber que todos os híbridos apresentaram uma adsorção acima de 90% quando submetidos a 300 min de contato com a solução do corante, resultados semelhantes foram obtidos no trabalho de Salcedo et al., (2021).

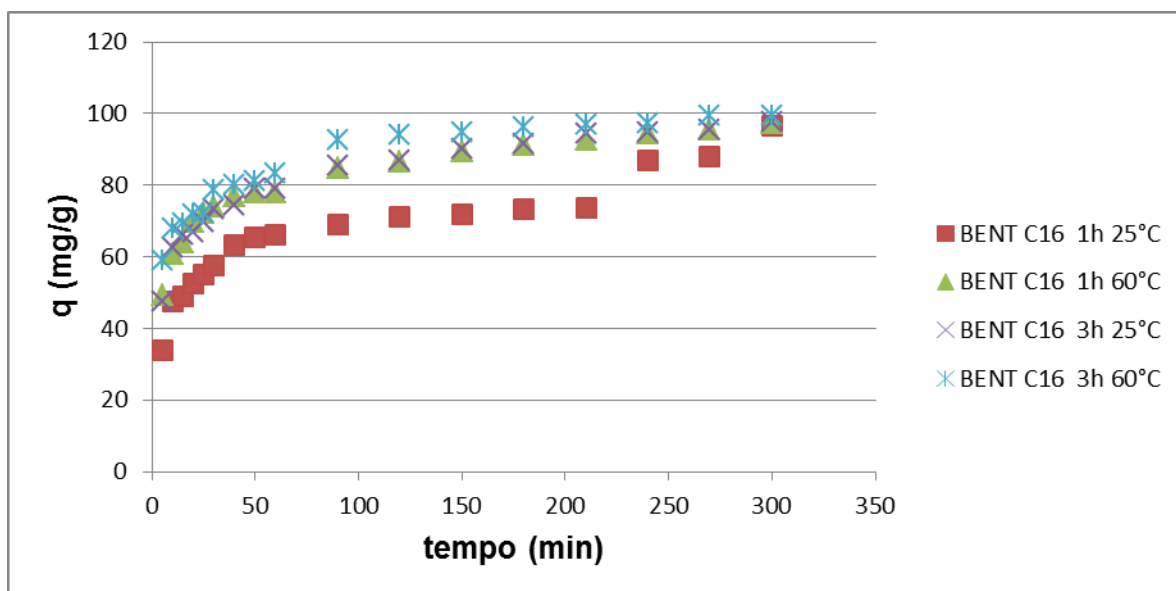
Os resultados observados foram satisfatórios, visto que, a bentonita não modificada adsorveu quantidades insignificantes do corante aniônico (5,54% em todas as condições). Este fato provavelmente está relacionado à sua carga superficial negativa, impossibilitando a adsorção desses tipos compostos (SALCEDO, et al., 2021). A Tabela 3 apresenta os resultados de adsorção detalhados com a porcentagem adsorvida em cada tempo de contato.

Tabela 3 - Porcentagem de adsorção em relação ao tempo de contato.

Tempo (min)	Porcentagem de adsorção			
	Bent C161h 25°C	Bent C16 1h60°C	Bent C16 3h25°C	Bent C16 3h 60°C
5	33,34%	49,15%	47,63%	59,04%
10	47,65%	60,87%	62,66%	67,77%
15	49,07%	64,13%	66,05%	69,20%
20	52,47%	67,00%	66,99%	71,97%
25	54,91%	69,64%	69,83%	72,21%
30	57,69%	72,43%	73,41%	78,62%
40	63,27%	76,71%	74,26%	79,93%
50	65,54%	77,81%	79,15%	81,31%
60	66,17%	78,02%	78,99%	83,49%
90	68,83%	84,63%	85,46%	92,49%
120	70,98%	86,59%	86,74%	94,23%
150	71,70%	89,25%	90,30%	94,63%
180	73,20%	91,23%	91,66%	96,32%
210	73,51%	92,55%	94,40%	96,98%
240	87,07%	94,52%	94,64%	97,29%
270	87,84%	95,43%	95,67%	99,33%
300	96,51%	97,21%	97,67%	99,50%

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 14 - Isotermas de tempo para a capacidade de adsorção de corante aniônico vermelho de remazol RB.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

#### 4.4.1 Isotermas de pH

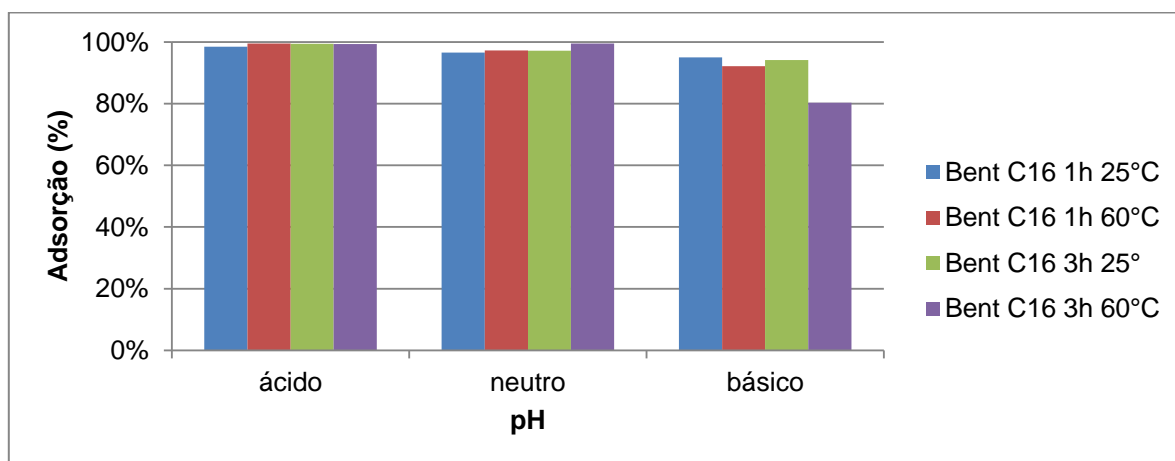
É amplamente documentado na literatura que o pH desempenha um papel significativo no processo de adsorção de algumas espécies. Isso ocorre devido à variação das cargas entre a espécie adsorvida e a superfície do adsorvente. Em outras palavras, a capacidade de adsorção de um adsorvente é influenciada pelo pH do meio em que ocorre o processo (BRITO, 2019; IHTISHAM et al., 2021; ZHU et al., 2023).

A Figura 15 apresenta a variação na porcentagem de adsorção do corante vermelho de remazol RB em diferentes faixas de pH, nela pode-se observar que o meio ácido favorece o processo de adsorção e apresenta melhor resultado para ambos os híbridos aplicados, uma vez que a carga superficial dos adsorventes e a ionização dos poluentes são consideravelmente afetadas pelo pH da solução.

Portanto, quando o pH do sistema aumenta, há um aumento no número de sítios ativos carregados negativamente, conseqüentemente resultando na diminuição do número de sítios carregados positivamente sendo assim, o potencial de adsorção do híbrido diminuí para os poluentes aniônicos (ULHAQ et al., 2021).

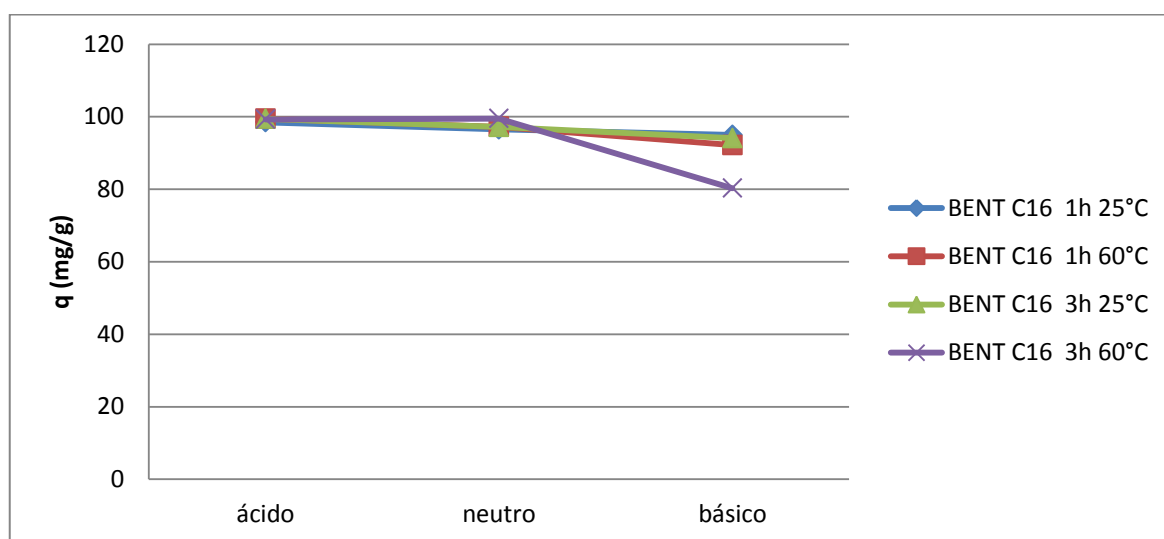
Ao estudar o efeito do pH, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos em um pH de 3,0, com altas taxas de remoção para todos os híbridos sintetizados. Podemos observar um comportamento semelhante em Galvão (2020), onde o mesmo conseguiu alto índice de adsorção em pH 3, pois houve um aumento na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização do adsorvato. Isto significa que quando o pH da solução é inferior a 7 favorece à atração eletrostática com corantes aniônicos na solução para obter adsorção (Yunyan Zhu et al., 2023).

Figura 15 - Influência do pH na adsorção do corante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 16 - Capacidade adsorptivas com relação ao pH.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Analisando os gráfico da capacidade adsortiva ( $q$ ) e porcentagem de adsorção, percebe-se que em pH alcalino a eficiência de adsorção do corante aniônica é diminuída quando comparado com pH ácido e neutro. Esses resultados corroboram com trabalhos disponíveis na literatura (GUO, et al.,2020; ÁVILA, et al.,2021). Em valores de pH ácido, uma maior quantidade de ânions do corante vermelho de remazol RB carregados negativamente surge na superfície do adsorvente, uma vez que em pH ácido a superfície dos híbridos de bentonita possuem uma tendência a ficar carregada positivamente. Como consequência, as moléculas do corante aniônico, com elevada solubilidade com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, sofrem atração eletrostática e são adsorvidas mais facilmente na superfície do híbrido, promovendo a eficácia do processo em baixo valor de pH (LACERDA *et al.*, 2020).

No entanto, para este estudo em particular, optamos por trabalhar com um pH 7,0. Essa escolha foi feita porque não é aconselhável adicionar ácidos para diminuir o pH nos processos de tratamento de água, além disso, a eficiência de adsorção foi muito próxima aos demais valores quando utilizou-se o pH da próprio solução do corante, onde todos os resultados das adsorções foram superiores a 90%, chegando a 99,49% para Bent-C16- 3h- 60°C sendo assim, pelo ponto de vista econômico indica-se utilizar o pH 7, o que evitaria uma etapa a mais no processo, ou seja, a acidificação do meio.

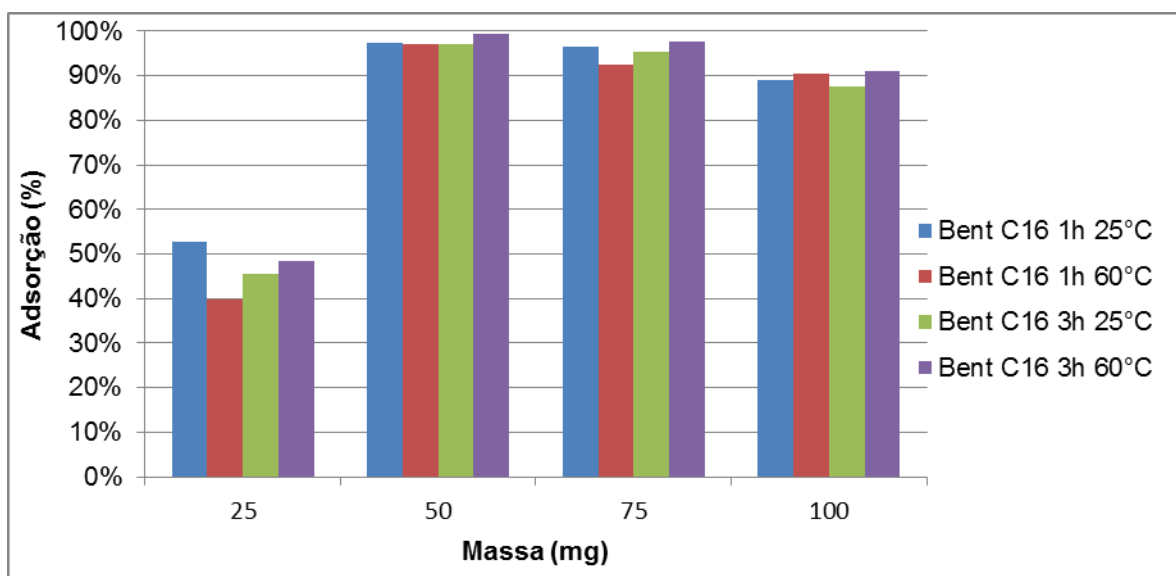
#### **4.4.2 Influência da massa de adsorvente**

Muitos estudos são realizados para determinar a quantidade mínima de adsorvente necessária e eficaz na remoção de corantes aniônicos e catiônicos, avaliando a eficiência de diferentes doses de adsorventes (AKRAM, 2017; TÜRKAN, 2020).

A massa correta do adsorvente influencia na capacidade de adsorção de um corante, permitindo o uso mais eficiente de acordo com as condições experimentais, resultando em benefícios econômicos significativos.

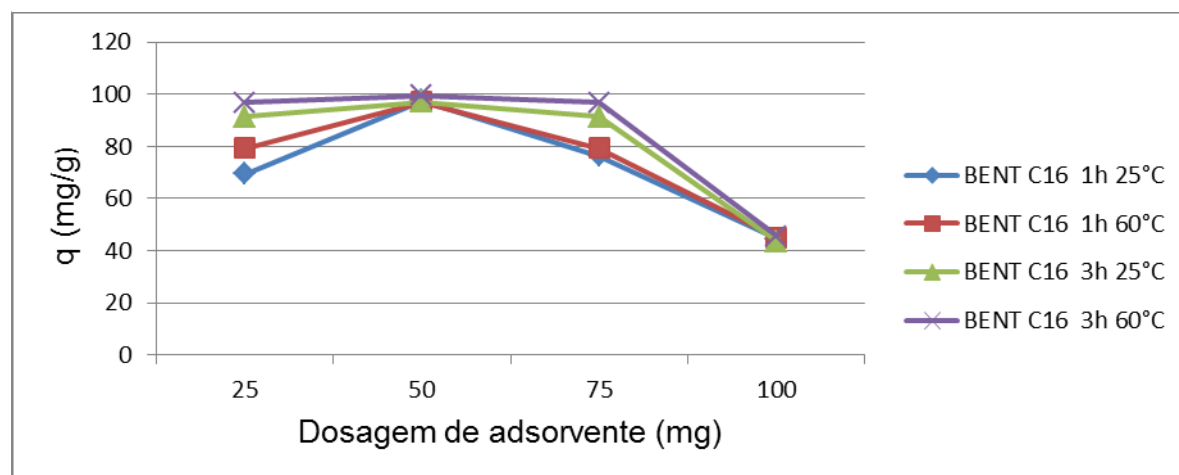
Podemos observar nas Figuras 17 e 18 a influência da quantidade de massa do adsorvente no processo de adsorção do corante aniônico vermelho de remazol RB.

Figura 17 - Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.).

Figura 18 - Isotermas de massa para a capacidade de adsorção de corante aniônico vermelho de remazol RN para os bentonitas modificadas com surfactante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Para construir a isoterma de massa de adsorvente utilizou-se a solução com pH 7 e o tempo de contato foi fixado em 300 min. As massas dos adsorventes utilizadas foram de 25, 50, 75 e 100 mg. Percebe-se nas Figura 18 que a melhor eficiência na dosagem de adsorvente para todas as organobentonitas sintetizadas já foi atingido a 50 mg. Nessa dosagem, a porcentagem de remoção do corante foi de praticamente 100% para todos os híbridos utilizados, não havendo a necessidade



de se utilizar uma quantidade maior de adsorvente nessas condições e assim economizar os híbridos sintetizados.

Variando a massa de 25 para 50 observa-se um crescente aumento na porcentagem de corante removido, o que já era esperado, pois há um número maior de sítios de adsorção disponíveis.

Em 100 mg a porcentagem de remoção caiu devido à saturação das áreas superficiais no adsorvente terem sido atingidas, então o equilíbrio para as condições utilizadas foi estabelecido (TÜRKAN, 2020). É importante mencionar que, conforme demonstrado na Figura 18, se aumentar a quantidade de adsorvente resulta em um valor menor para  $q$ . Entretanto a porcentagem de remoção geralmente aumenta com o aumento da massa até que o equilíbrio seja atingido, como já mencionado anteriormente.

Dahlan et al., 2019 ao estudar a relação entre a massa do adsorvente e a massa do adsorvato, encontrou resultados semelhantes, observando que a eficiência de remoção aumentou até certo ponto, momento em que o equilíbrio foi alcançado. Após esse ponto, não houve um aumento significativo na eficiência de remoção, o que indica que esse é o valor ótimo a ser utilizado.

A figura 19 mostra a solução padrão com o vermelho de remazol RB em concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e as soluções remanescentes após o processo de adsorção com variação na massa do adsorvente, onde pode-se observar que a massa de 50 mg é a que obteve melhores resultados.

Figura 19 - Bent C16-3h-  $60^\circ\text{C}$  após o a adsorção com variação da massa do adsorvente

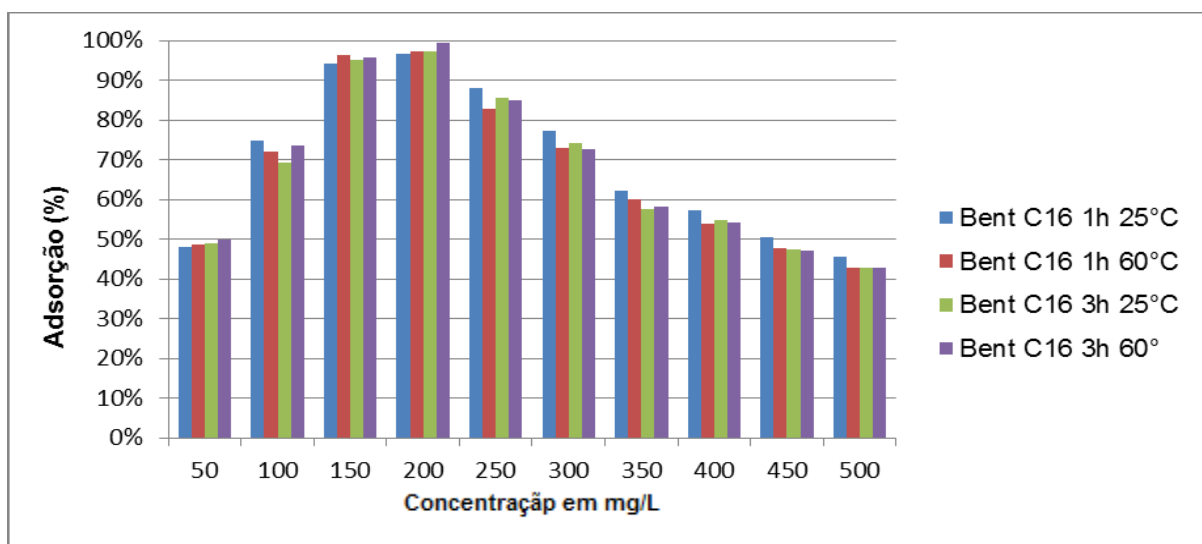


Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

#### 4.4.3 Influência da concentração inicial do corante

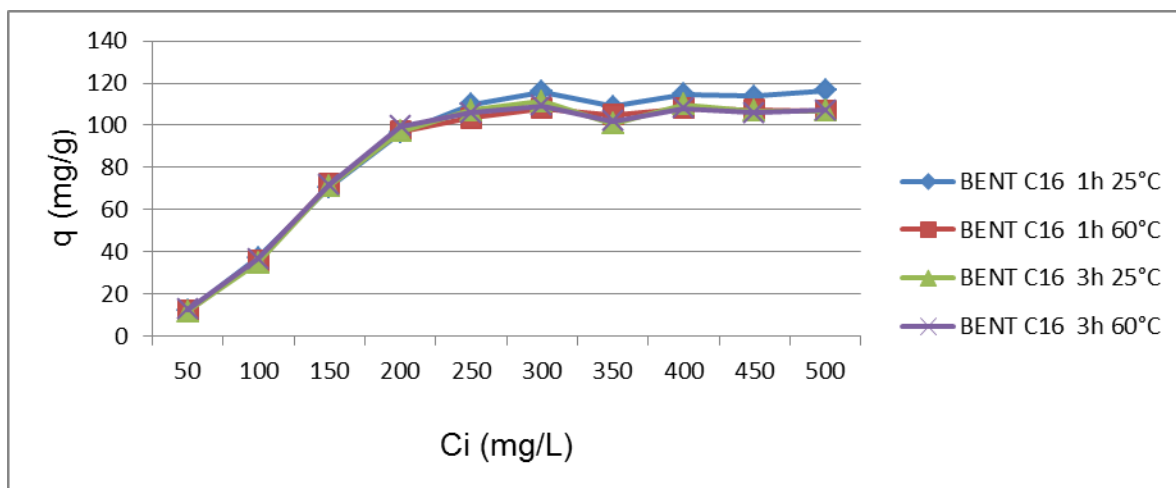
Em estudos de adsorção é essencial analisar o efeito da concentração inicial do corante, uma vez que a força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre as fases líquida e sólida é proporcionada por esse efeito, o que explica o aumento na quantidade adsorvida no equilíbrio, a partir do aumento da concentração (GALVÃO, 2020). Por outro lado, a diminuição na remoção de corante, ilustrada na Figura 20, ocorre devido à saturação mais rápida do adsorvente com o aumento da concentração, o que força a adsorção a ocorrer em sítios de acesso mais difíceis.

Figura 20 - Influência da concentração do corante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Figura 21 - Influência da concentração do corante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

É importante ressaltar que existe um ponto de equilíbrio, onde a eficiência de remoção atinge um valor ótimo. A partir desse ponto, mesmo aumentando a concentração inicial, não haverá um aumento significativo na eficiência de remoção.

Isso ocorre porque, mesmo que haja uma maior quantidade de adsorvato a ser adsorvida, a disponibilidade de sítios ativos já está no limite, não permitindo uma maior remoção do adsorvato. Portanto, é importante encontrar esse valor ótimo da concentração inicial para obter a máxima eficiência de remoção e para este estudo, o valor ótimo foi atingido na concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , onde a eficiência de remoção chegou a 99,49%.

Observando as figuras 20 e 21 e adotando como parâmetro as concentrações de 200 e  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , conclui-se que a capacidade adsorptiva ( $q_e$ ), aumentou de 97,17 para  $107,2 \text{ mg/g}$ , na Bent-C16-3h-60°C enquanto a eficiência de remoção caiu de 99,21 para 42,86%, para uma massa constante de 50mg do híbrido, pH 7 da solução e temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

Esses resultados demonstraram que a concentração inicial do corante influenciou na quantidade de corante adsorvido nos diferentes híbridos até que o equilíbrio fosse atingido. A adsorção máxima foi atingida em uma concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e percebe-se que para concentrações maiores que essa a eficiência de remoção do híbrido cai e a quantidade de corante adsorvido vai diminuindo, isso acontece porque quantidade de adsorvato a ser adsorvido também aumenta, o que pode levar à saturação dos sítios ativos e conseqüentemente a uma diminuição na eficiência de remoção (DAHLAN *et al.*, 2019).

Uma tendência semelhante foram encontrados por LAKSHMI *et al.*, (2009) estudando a capacidade de adsorção das Cinza de casca de arroz para o corante aniônico Índigo Carmine (IC) e por DAHLAN *et al.*, (2019) no estudo da adsorção de corante verde brilhante em meio aquoso utilizando adsorventes magnéticos preparados a partir de cinza de casca de arroz.

A Figura 22 apresenta as imagens das soluções padrão do corante vermelho de remazol RB com concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e da solução remanescente após o processo de adsorção no tempo de 300 min.

Figura 22 - Imagem da solução do corante antes e após o processo de adsorção com 50 mg do adsorvente, concentração inicial de 200 mg/L e após 300 min de agitação.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Observa-se na Figura 22 que após o processo de adsorção com os híbridos aplicados, a solução do corante fica límpida, ou seja, praticamente todo o corante é adsorvido pelo híbrido, podendo observar que o sólido fica vermelho, demonstrando o grande potencial dos híbridos sintetizados como adsorventes de corantes aniônicos.

#### **4.4.4 Testes de dessorção**

Foi feito o estudo de dessorção buscando identificar o melhor eluente a ser utilizado no processo de dessorção do corante aniônico vermelho de remazol RB adsorvidos na superfície e região internamelar da bentonita sódica. Os eluentes utilizados foram água, o solvente orgânico etanol, ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Anirudhan et al., 2015; Salehi et al., 2016 em suas pesquisas destacam que soluções ácidas e básicas são favoráveis ao processo de dessorção. Entretanto, no presente estudo, os sólidos híbridos/corantes mostraram forte estabilidade nos testes de dessorção realizados em meios ácidos e alcalinos, não apresentando dessorção nas soluções utilizadas, como mostra na figura 24. Quando o etanol foi usado, apenas uma leve dessorção foi observada, não permitindo a recuperação do híbrido nem suas propriedades de reuso. Portanto, os híbridos com corante

adsorvido se mostraram materiais estáveis e com potencial de uso, especialmente na área de novos pigmentos.

O teste de dessorção foi realizado para avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente visando reuso ou determinar a estabilidade da fixação do corante na superfície das organobentonitas, abrindo possibilidades para outras aplicações, como a forma de pigmentos.

Figuras 23 e 24 - Híbridos após os testes de dessorção



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

As figuras 23 e 24 mostram com clareza que não houve a dessorção, o que dificulta ciclos de reuso do híbrido, porém estudos comprovam que há um grande foco na reutilização de adsorventes devido à sua importância econômica (SALEHI et al., 2016). Além disso, há uma crescente valorização de adsorventes que fixam corantes e permitem a criação de novos pigmentos estáveis à base de argilominerais e corantes (GUILLERMIN et al., 2018; TRIGUEIRO et al., 2018).

A pesquisa sobre esses novos materiais envolve a busca por novos pigmentos através da imobilização de corantes em matrizes resistentes, como as argilas, para obter materiais com alta resistência e estabilidade em condições adversas, como luz e temperatura (TRIGUEIRO et al., 2018).

## 5 CONCLUSÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 5.1 Conclusões

- Os resultados de DRX, FTIR e CHN demonstram a eficiência do método de síntese utilizado na obtenção dos híbridos sintetizados;
- O aumento do espaçamento basal da montmorillonita nos híbridos sintetizados e o surgimento de bandas características de estiramentos C-H indicaram que o cátion orgânico hexadeciltrimetilamônio foi eficientemente incorporado na região interlamelar da montmorillonita;
- Os testes de adsorção demonstraram que os híbridos aplicados apresentam grande eficiência na adsorção do azo corante aniônico vermelho de remazol RB, apresentando mais de 90% de eficiência na adsorção para todos os híbridos;
- O híbrido Bent-C16-3h-60°C apresentou cinética de adsorção mais rápida do que a do híbrido Bent-C16-1h-60 °C;
- O melhor tempo de para atingir a maior eficiência de remoção foi de 300 min, porém em 90 min, para o híbrido Bent-C16-3h-60 °C, a taxa de remoção ultrapassa os 90%;
- Os testes de pH também apresentaram boas vantagens de adsorção no pH natural das próprias soluções e em pH ácido;
- A massa de 50 mg de adsorvente foi a mais eficiente nas condições de adsorção aplicadas, não havendo a necessidade de maiores massas;
- O aumento na concentração inicial do corante aumentou a quantidade adsorvida no equilíbrio, porém houve uma diminuição na eficiência de remoção, devido à saturação mais rápida do adsorvente. O estudo mostrou que o ponto ótimo para uma remoção mais eficiente, nas condições estudadas, foi de 200 mg.L<sup>-1</sup>;
- Os testes de dessorção não apresentaram bons resultados, sugerindo a adsorção aconteceu por meio de um processo de quimissorção.

## 5.2 Perspectivas futuras

Com base nos dados obtidos nesta análise e visando a expansão do conhecimento sobre o assunto, são recomendadas as seguintes propostas para futuras pesquisas:

- Estudar a eficácia dos híbridos Bent-C16 na adsorção de outros tipos de corantes, efluentes reais da indústria têxtil e outros poluentes orgânicos;
- Realizar o estudo da recuperação e/ou destinação do híbrido de Bentonita após a utilização, e o estudo da viabilidade econômica do uso desse sistema de tratamento em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

- A. Belkadi, M.F. Meliani, A. Mokhtar, A. Djelad, S. Abdelkrim, Z.A. Kebir-Medjhouda, A. Bengueddach, M. Sassia **Amoxicillin loaded bentonite, advanced low-cost antibacterial and environmentally friendly materials** *J. Mol. Struct.*, 1270 (2022).
- ANTONELLI, R. et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104553, 2020.
- 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.
- AHMAD, M. *et al.* Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. **International Journal of Pharmacognosy**, v. 2, 2015.
- AL-JUBOURI, S. M.; HOLMES, S. M. Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chem. Eng. J.**, v. 308, 2017.
- ALMEIDA, Cristiane Freitas de.. **Produção de carvão ativado quimicamente a partir da palmácea mauritia flexuosa e o estudo de suas propriedades adsorptivas**, 2015.
- ALMEIDA, É. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2017.
- ANU, Y. Bioremediation of wastewater using various sorbents and vegetable enzymes. **Research Biotechnology**, v. 6, 2015.
- ARVELOS, S. **Modelagem termodinâmica da adsorção de gases: um estudo teórico-computacional sobre sistemas não-ideais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2017.
- AVILA, M. C.; LICK, I. D.; COMELLI. N. A.; RUIZ, M. L. Adsorption of an anionic dye from aqueous solution on a treated clay. **Groundwater for Sustainable Development**, 15, 2021.
- AKRAM, M., Bhatti, HN, Iqbal, M., Noreen, S., & Sadaf, S. Eficiência de biocomposto para adsorção de Cr (VI): Estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmica. **Jornal de Engenharia Química Ambiental.**, 2017.
- BARAST, G.; RAZAKAMANANTSOA A; DJERAN-MAIGRE, I.; NICHOLSON, T.; Williams D.; Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description, **Applied Clay Science**, v.142, n. 60, 2017.



BABAHOUM, N., & OULD HAMOU, M. Caracterização e purificação de bentonita natural argelina para aplicações farmacêuticas e cosméticas. **BMC Chemistry**, 15(1), 1–11 2021.

BRITO, D. F. **Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa/PB, 2019.

CAGLAR, B. *et al.* Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, 885, 2021.

CAVALCANTI, G. R. S. **Pigmentos híbridos orgânicos/inorgânicos derivados em argilominerais a partir de diferentes rotas de síntese**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa/PB, 2021.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, 2009.

CERVANTES, T. N. M. ; ZAIA, D. A. M. ; SANTANA, H. DE. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre ti/tio<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

CHERKASOV, N. Liquid-phase adsorption: Common problems and how we could do better. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, 2020.

CHINOUNE, K. *et al.* Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, 2016.

COELHO, Victoria.. **Influência da variação da massa de adsorvente na remoção de surfactante em efluente via leito fixo empacotado com resíduos de açai**. 2018.

COSTA, Karen Marcela Barros da. **Desacidificação de frações destiladas de produto líquido orgânico do craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais via adsorção em  $\gamma$ -alumina e lama vermelha ativada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém/PA, 2015.

DAHLAN, I. *et al.* Adsorption of brilliant green dye in aqueous medium using magnetic adsorbents prepared from rice husk ash. **6th International Conference on Environment**, 2019.

DARDIR, FM, MOHAMED, AS, ABUKHADRA, MR, AHMED, EA E SOLIMAN, MF. Qualificações cosméticas e farmacêuticas da bentonita egípcia e sua adequação como carreador de drogas para o medicamento Praziquantel. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, V. 115 p.320–329, 2018.

DE QUEIROGA, L. N. F. et al. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103333, 2019.

DOMINGUES NETO, Emílio Gomes. **Síntese e caracterização de argila organofílica**: estudo da influência do pH na adsorção de cromo visando o tratamento de rejeitos de curtumes. Dissertação (Mestrado em Ciências das Radiações), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte/MG, 2019.

ECHEVERRIGARAY, F. G.. **Interações de Van der Waals na superlubricidade de filmes nanoestruturados e hidrogenados**, 2018.

ELTABEY, R. M.; ABDELWAHED, F. T.; ELDEFRAWY, M. M; ELNAGAR M. M. Fabrication of poly(maleic acid)-grafted cross-linked chitosan/montmorillonite nanospheres for ultra-high adsorption of anionic acid yellow-17 and cationic brilliant green dyes in single and binary systems. **Journal of Hazardous Materials**, 439, 2022.

ELSHATER, A., ELHADDAD, A., ELATTAAR, A., ABUGHARBIA, M., & SOLIMAN, W. Caracterização da bentonita egípcia do Plioceno da região de Sohag para uso farmacêutico. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 11p.14. 2018.

EGBUNA, S. O.; UGADU, E.; CHIME, T. O. Kinetic Study of the Methylene Blue Adsorption on White Clay as a Local Adsorbent. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, 2015.

FATIMA, M. et al. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. **Journal of Molecular Liquids**, 2017.

FRANTZ, Tuanny Santos. **Obtenção de um adsorvente e de novos coagulantes de fontes renováveis para tratamento de águas superficiais**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande/RS, 2020.

FREITAS, Daiane Cristina de. **Adsorção e dessorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão)**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2020.

GAMA, A. J. . et al. Hydrocyclone performance for bentonite clay purification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 161, n. 2017, p. 168–177, 2020.

GARNICA, AIC, CURBELO, FD DA S., MAGALHÃES, RR, & DE SOUSA, RPF. Efeitos De Surfactantes Na Organofilização De Argilas Bentoníticas Para Uso Em Fluidos De Perfuração De Base Microemulsionada. **Holos**, v.4, p.89-105. 2018.

GHEMIT, R.; MAKHLOUFI, A.; DJEBRI, N.; FLILISSA, A.; ZERROUAL, L.; BOUTAHALA, M. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, 8, p. 520–529, 2019.

GOHER, M. E. *et al.* Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. **Egypt J. Aquat. Res.**, v. 41, 2015.

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

GUO, H.; GU, G.; WANG, X.; NASIR, M.; YU, J.; LEI, L.; WANG, J.; ZHAO, W.; DAI, X. Efeitos benéficos do agente bacteriano/bentonita na transformação de nitrogênio e na dinâmica da comunidade microbiana durante a compostagem aeróbica de resíduos de suínos. **Bioresource Technology**, v.298, art.122384, 2020

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.

HE, H.; MA, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. **Applied Clay Science**, . 48, n. 1-2, p. 67-72, 2019.

JAVED, U., KHUSHNOOD, RA, MEMON, SA, JALAL, FE E ZAFAR, Incorporação sustentável de compósito de argila cal-bentonítica para produção de tijolos ecológica e corretos. **Journal of Cleaner Production**, 263, 2020.

JAWED, A.; PANDEY, L. M. Application of bimetallic Al-doped ZnO nano-assembly for heavy metal removal and decontamination of wastewater. **Water Science & Technology**, v. 80, n. 11, 2019.

JIN, Q. *et al.* Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity. **Chemosphere**, v. 185, 2017.

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.

PARODIA, A; SCHWANKE, A; RIGOTI, E; PRASNISKI, J; PERGHER, S. Modified Clays For Rhodamine B Dye Adsorption. **Perspectiva**, Erechim. v. 46, n. 175, p. 35-40, setembro/2022.

KONG, L.; ADIDHARMA, H. A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms. **Chem. Eng. J.**, v. 375, 2019.

KUMARESAN, S., Rokade, D. S., Marathe, Y. N., Ingole, P. G., Pawar, R. R., Pol, H. V., & Bajaj, H. C. (2020). Synthesis and characterization of nylon 6 polymer nanocomposite using organically modified Indian bentonite. **SN Applied Sciences**, 2(8).

**LACERDA, E. H. C.;** Modificação de argila bentonita com pentóxido de nióbio para remediação de efluentes têxteis, **Tese (Programa de Doutorado em Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 100fls, Ponta Grossa, 2020.**

LAKSHMI, U. R. *et al.* Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management, Elsevier BV**, v. 90, n. 2, p.710-720, fev. 2009.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, **Applied Clay Science**, v.59–60, 2012.

LI, G.; XU, Q.; JIN, X.; LI, R.; DHARMARAJAN, R.; CHEN, Z. Enhanced adsorption and Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution using organobentonite supported nZVI. **Separation and Purification Technology**, 197, p. 401–406, 2018.

LIMA, S.; SILVA, M.; VITORIANO, J.; ALVES, C.; Resumo do **55º Congresso Brasileiro de Química**, Goiás, Brasil, 2015.

LIU, Y. *et al.* Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution onto composite dextran-chitosan macromolecule resin adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, 2019.

LOFI, Andréa Roberta Hess Campos. **Produção e caracterização de nanocompósito celulose bacteriana e montmorilonita sódica.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville/SC, 2019.

LUPI, C. P. e Cristina de. **Utilização da montmorilonita na construção de sensores eletroquímicos baseados em acetilcolinesterase para detecção de clorpirifós.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Araraquara/SP, 2019.

I. UL HAQ, W. Ahmad, I. Ahmad, M. Yaseen, Engineering TiO<sub>2</sub> supported CTAB modified bentonite for treatment of refinery wastewater through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption, **Journal of Water Process Engineering** V. 43, 2021.

MACHADO, M. C. P. *et al.* Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização, **Cerâmica**, v. 64, n. 370, 2018.

MALVAR, J. L.; MARTÍN, J.; ORTA, M. DEL M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Simultaneous and individual adsorption of ibuprofen metabolites by a modified montmorillonite. **Applied Clay Science**, 189, 2020.

MARIN, Sandra Liliana Alborno. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MINISY, I. M.; SALAHUDDIN, N. A.; AYAD, M. M. Adsorption of methylene blue onto chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite. **Applied Clay Science**, 203, 2021.

MIRANDA, E. S. **Argila caulinita da região norte do brasil: caracterização e aplicação como adsorvente de compostos orgânicos (BTX) e oxianions de cromohexavalente.** Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química), Belém/PA, 2014.

MM Hassanien, KS Abou-El-Sherbini, NS Al-Muaikel, Imobilização de azul de metileno sobre bentonita e sua aplicação na extração de mercúrio (II), **J. Perigo. Matéria.** V. 178 p 94–100, 2010.

MORANDINI, T. L. C. **Solos tropicais e bentonitas: análise geotécnica de misturas com ênfase na abordagem coloidal.** Tese (Doutorado em Geotecnia), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto/MG, 2014.

MTHOMBENI, N. H.; MBAKOP, S.; ONYANGO, M. S. Adsorptive removal of manganese from industrial and mining wastewater. **Annu. Conf. Sustain. Res. Innov.**, 2016.

MUNDIM, H. S. S. L. **Caracterização e aplicação da argila expandida na adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba/MG, 2019.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–22, 2017.

NONES, J.; RIELLA, H.G.; TRENTIN A.G.; NONES, J.; **Appl. Clay Science**, 105-106, n.225, 2015.

NH Che Ismail NSA Ahmad Bakhtiar, H.Md. Here. Effects of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on structural characteristics of non-expandable muscovite, **Mater, Quimica, Fisica**, 198 (2017) 324-332.

NGULUBE, T. *et al.* An update on synthetic dyes adsorption onto claybased minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, 2017.

OUACHTAK, H.; EL GUERDAOUI, A.; HAOUNATI, R.; AKHOUAIRI, S.; EL HAOUTI, R.; HAFID, N.; TAHA, M. L. Highly efficient and fast batch adsorption of orange G dye from polluted water using superb organo-montmorillonite: Experimental study and molecular dynamics investigation. **Journal of Molecular Liquids**, 335, 2021.

ÖZÇELİK, G.; BILGIN, M.; ŞAHİN, S. Carbamazepine sorption characteristics onto bentonite clay: Box-Behnken process design. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, 18, 2020.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologia de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, vol. 54, 2008.

PAVITHRA, K. G. et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-19, jul. 2019.

PELOSI, B. T.; LIMA, L. K. S.; VIEIRA, M. G. A. Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p.1035-1045, dez. 2014.

QUEIROGA, Líbia Nayane Fernandes de. **Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação ultrarrápida com aquecimento por micro-ondas**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa/PB, 2019.

RASHID, H.; YAQUB, G. Bioadsorbents and filters for removal of heavy metals in different environmental samples-A brief review. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 16, 2017.

RUDI, N. N. *et al.* Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. **Heliyon**, 2020.

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.

SALLEH, M. A. M. *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, 2011.

SALEHI, S.; DARAEI, P.; SHAMSABADI, A. A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 419-432, 2016.

SANTOS, E. A.. **Funcionalização, caracterização e estudos de aplicação ambiental do argilomineral haloisita**, 2015

S. Ahmad, K. Yasin, Removal of organic pollutants using surfactant-modified bentonite, **J. Chem. Soc. Pakistan**, 40 (2018) 447-447

SCREMIN, L. B. **Adsorção de corantes têxteis aniônicos e catiônicos em resíduos do processamento de fios de algodão modificados quimicamente**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2015.

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, 2014.

SILVA, J. O.; **O estudo da montmorilonita como adsorvente de corantes em meio aquoso** (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Roraima, 2014.

SIMS, R.; HARMER, S.; QUINTON, J. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. **Polymers**, v. 11, n. 3, 2019.

SINGH, N.; GUPTA, D. S. K. Adsorption of heavy metals: a review. **Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.** v. 5, p. 41–48, 2016.

TADESSE, SH. Aplicação de bentonita etíope para tratamento de água contendo zinco. **Contaminantes emergentes**, v. 8, p.113 2022.

TANURE, Natália Roberta Marques. **Adsorção do corante amarelo ouro remazol em bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto/MG, 2021.

TIESEN, Sandryne Maria de Campos. **Aplicação da bentonita de Melo com diferentes granulometrias no desenvolvimento de formulações cosméticas capilares veganas**. 2022.

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.

Tokarčíková, M., Seidlerová, J., Motyka, O., Životský, O., Drobíková, K., & Gabor, R. (Experimental verification of regenerable magnetically modified montmorillonite and its application for heavy metals removal from metallurgical waste leachates. **Journal of Water Process Engineering**, 2020.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using Citrus limonum (lemon) leaf. **Microchemical Journal**, v. 112, 2014

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.

TÜRKAN, Altun. Preparation and application of glutaraldehyde cross-linked chitosan coated bentonite clay capsules: chromium(vi) removal from aqueous solution. **J. Chil. Chem. Soc.**, 65, N°2 ,2020.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, volume 308, 438-462, 2017.

VALVERDE, S. A. **Remoção de boro de amostra sintética por adsorção em carvão de ossos bovinos utilizando intersecção normal de fronteira como método de otimização multivariada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco/MG, 2020.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, 2020.

WU, W., LAN, Y., ZENG, Y., LIN, D., & YANG, K. Nonlinear sorption of phenols and anilines by organobentonites: Nonlinear partition and space limitation for partitioning. **Science of The Total Environment**, 736, 2020.

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**, 209, 2014.

YUNYAN Zhu, YUMING Cui, YIMING Peng, RUI Dai, HUI Chen, YANQING Wang, Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 658, 2023.

ZANETTE, Jéssica Caroline. Adsorção de prednisona em carvões ativados: modelagem matemática. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), Toledo/PR, 2018.**

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Orgs.) **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. Editora **UNESP**, São Paulo. 2016, 344p.

ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; LIU, S.; WU, Y.; ZHOU, Q.; ZHANG, Y.; ZHENG, X.; HAN, Y.; XIE, C.; LIU, N. Adsorption of deoxynivalenol by pillared montmorillonite. **Food Chemistry**, 2020.

ZHAO, C.; LUAN, J.; ZHAI, Q.; LIU, W.; GE, H.; KE, X.; YAN, Z. Releasing SiO<sub>4</sub> tetrahedron and AlO<sub>4</sub> octahedron from montmorillonite to enhance the adsorption performance of carbon@chitosan@montmorillonite nanosheet for cationic dyes: Coupling quantum chemistry simulations with experiments. **Science of The Total Environment**, 851, 2022.

ZHU, R. *et al.* Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: **A review.** **Applied Clay Science**, v. 123, 2015.

ZHU, T., ZHOU, C., *et al.* Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, **Applied Clay Science**, v. 169. pp. 48–66, 2019.

Zhu, Yunyan, Yuming Cui, Yiming Peng, Rui Dai, Hui Chen, and Yanqing Wang. "Preparation of CTAB Intercalated Bentonite for Ultrafast Adsorption of Anionic Dyes and Mechanism Study." **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects** 658, 2023.