



**FACULDADE DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS À BASE DE  
POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E SUA APLICAÇÃO COMO MATERIAIS  
ADSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS**

**Autor:** Diocreio Nomen Microsse

**Supervisor:** Prof. Doutor Afonso Daniel Macheca, Eng<sup>o</sup>.

Maputo, Agosto de 2022



**FACULDADE DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS À BASE DE  
POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E SUA APLICAÇÃO COMO MATERIAIS  
ADSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS.**

**Autor:** Diocrecio Nomen Microsse

**Supervisor:** Prof. Doutor Afonso Daniel Macheca, Eng<sup>o</sup>.

Maputo, Agosto de 2022

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DO TRABALHO DE LICENCIATURA**

Declaro que o estudante finalista **Diocreco Nomen Microsse** entregou no dia \_\_\_/\_\_\_/2022 as 4 cópias do relatório do seu trabalho de licenciatura intitulado: **Síntese e caracterização de argilas organofílicas à base de polímeros biodegráveis e sua aplicação como materiais adsorventes para o tratamento de águas residuais.**

Maputo, \_\_\_ de \_\_\_\_\_ 2022

A Chefe da Secretaria

---

## **Declaração de Honra**

Declaro, sob palavra de honra, que o presente Trabalho de Licenciatura é de minha autoria e foi elaborado com base nos meios materiais e bibliográficos que ao longo do mesmo se faz referência.

---

Diocreio Nomen Microsse

*Dedico este trabalho à minha família  
por todo o amor, carinho, dedicação,  
que sempre me incentivava e me dava apoio  
necessário para realizá-lo.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro à Deus, pelo dom da vida e por ter me iluminado durante esta trajetória.

Endereço um especial agradecimento ao meu supervisor Prof. Dr. Eng. Afonso Daniel Macheça pela orientação que tornou esse trabalho uma realidade.

À minha amada mãe, Natália Manuel Gande, pelo apoio emocional, financeiro e incentivo, onde me deu forças para superar todos os obstáculos não me deixando desistir desse grande sonho e que mesmo pela distância entre nós, fez questão em estar presente no meu dia-a-dia. Aos meus irmãos, Helca, Leonora e Dalton pelo respeito, amor e carinho. Aos meus tios, Lúcia Microsse e Agostinho Tembe, fico eternamente grato pela educação, formação moral e ética que me proporcionaram ao longo dos anos e que em parte moldou a minha personalidade. Aos meus primos pelo apoio incondicional que tive durante toda esta caminhada. Ao meu avô pelo incentivo, apoio e conselhos sobre os caminhos que devo seguir em minha vida.

Agradecer a todo o corpo docente da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, em especial aos docentes do departamento de Engenharia Química, técnicos e demais funcionários por contribuírem para a minha formação académica. Agradeço ao engenheiro químico, Mauro, e ao Teófilo pela ajuda durante a realização das experiências laboratoriais. Agradeço a todas as amizades que construí, por todo o companheirismo e apoio nesses anos. Em especial agradeço ao Eduardo, Camilo e ao Edson, por sempre estarem junto comigo, pelos trabalhos que realizamos, sonhos e metas que compartilhamos. Agradeço em especial ao Edmilson, um irmão que a vida teve chance de me dar, pela ajuda e pelos seus preciosos conselhos.

À todos os amigos e colegas do curso de Engenharia Química 2017, em especial aos meus companheiros de “grupo de estudo” Osvaldo, Arcanjo, Octávio e Cláudio pela vossa inestimável e inigualável amizade, pelo companheirismo e pelas acaloradas discussões que costumávamos travar, na maioria das vezes de cunho científico e os demais que não tive a chance de mencionar, eu vos garanto que aprendi um pouco com todos vocês e obrigado por partilharem uma história que levarei para a vida toda.

"A principal meta da **educação** é criar homens que sejam capazes de fazer coisas novas, não simplesmente repetir o que outras gerações já fizeram. Homens que sejam **criadores, inventores, descobridores**. A segunda meta da educação é formar mentes que estejam em condições de criticar, verificar e não aceitar tudo que a elas se propõe."

Jean Piaget

## RESUMO

No presente trabalho uma amostra de bentonite cálcica amarela da região de Boane no Sul de Moçambique foi sucessivamente submetida ao processo de activação sódica e organo-modificação com vista a usar os produtos resultantes como materiais adsorventes no tratamento de águas residuais. No processo de organo-modificação, o estudo explorou uma rota diferente de produção de argilas organo-modificadas. Em vez da rota convencional de organo-modificação baseada em surfactantes, o estudo usou a chamada “abordagem de organo-modificação sem surfactante”. Resultados experimentais confirmaram o sucesso da troca iónica de iões  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$  uma vez que a capacidade de troca catiónica e a razão Na/Ca aumentaram, respectivamente, de 50.5 para 64 meq/100 g de argila e de 2.80 para 14.76, conforme a variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , temperatura de activação e o do tempo de agitação, respectivamente, de 2 a 6 %w/w, 25 a 65 °C e de 2 a 4 h. Os resultados da difracção de raios-X confirmaram que o processo de organo-modificação ocorreu uma vez que o principal pico de esmectita das argilas modificadas com polímeros se deslocou para o lado esquerdo. As imagens da microscopia electrónica de varredura das argilas modificadas com polímero apresentaram camadas compactas nas suas estruturas, sugerindo que os grupos funcionais localizados nas extremidades da cadeia do polímero aderiram à superfície da argila. O processo de activação sódica e organo-modificação da argila aumentou a capacidade de adsorção de fenol. A capacidade de adsorção de fenol aumentou na ordem do aumento da concentração do polímero. Nas condições actuais do estudo, a quantidade máxima de fenol adsorvido foi observada na amostra com a concentração de polímero de 7.5 %w/w.

**Palavras-chave:** Bentonite; activação sódica; organo-modificação; tratamento de águas residuais;

## ABSTRACT

In this work, a yellowish Ca-bentonite from Boane region in Southern Mozambique was successively subjected to  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  activation and organo-modification process aiming to use the resulting hybrids as adsorbent materials in wastewater treatment. In the organo-modification process, the study explored a different route of organoclays production. Instead of the conventional organo-modification route based on surfactants, the study used the so-called “surfactant-free organo-modification approach”. Experimental results confirmed the successful ion exchange of  $\text{Ca}^{2+}$  ions with  $\text{Na}^+$  ions since the cation exchange capacity (CEC) and Na/Ca ratio increased, respectively, from 50.5 up to 64 meq/100 g clay and from 2.80 up to 14.16, as the concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , activation temperature and stirring time varied, respectively, from 2 to 6 wt.%, 25 to 65 °C and from 2 to 4 h. X-ray diffraction (XRD) confirmed that the organo-modification process using the “surfactant free approach” has taken place since the main smectite peak of the polymer modified clays shifted to the left side. Scanning Electronic Microscopy (SEM) images of the polymer modified clays presented compact layers in their structures, suggesting that the protonated amine functional groups at the ends of the polymer chains have attached the surface of the clay. The sodium activation and organo-modification processes increased the phenol adsorption capacity of the clay. Phenol adsorption capacity increased in the order of increasing polymer concentration. Under the current study conditions, the maximum adsorbed phenol was observed at the maximum polymer concentration, 7.5 wt.% polymer.

**Keywords:** Bentonite clay; sodium activation; organo-modification; wastewater treatment;

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	xiii
CAPÍTULO I .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Histórico .....	1
1.2. Problematização e proposta da solução .....	3
1.3. Motivação.....	5
1.4. Objectivos de pesquisa .....	7
1.5. Metodologia .....	7
CAPÍTULO II .....	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1. Água e Águas residuais .....	8
2.1.1. Características das águas residuais .....	8
2.1.2. Gestão de águas residuais .....	9
2.1.3. Águas residuais e os seres humanos e meio ambiente.....	9
2.1.4. Tecnologias de tratamento de águas residuais .....	10
2.1.5. Tratamento por adsorção da água contaminada .....	10
2.2. Argilas e argilominerais.....	12
2.2.1. Bentonite.....	14
2.2.2. Modificação de superfície de argila .....	18
2.2.3. Argilas organofílicas .....	19
2.2.3. Técnicas de caracterização de argilas e argilas organofílicas .....	22
CAPÍTULO III .....	23

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	23
3.1. Materiais .....	23
3.2. Métodos .....	24
3.2.1. Beneficiamento da matéria-prima .....	25
3.2.2. Activação sódica da bentonite .....	26
3.2.3. Formulação de argilas organofílicas à base de poliamida .....	27
3.3. Técnicas de caracterização de argilas .....	28
3.4. Determinação da capacidade de troca catiónica (CTC) e razão Na/Ca.....	29
3.5. Tratamento de águas residuais (avaliação do desempenho das argilas) .....	30
3.5.1. Estudos de adsorção de água (determinação da concentração de fenol) ....	31
CAPÍTULO IV .....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33
4.1. Análise Química de Fluorescência de Raios-X (XRF) .....	33
4.2. Difracção de raios-X (XRD).....	34
4.3. Análises Termogravimétricas (TGA) .....	35
4.4. Microscopia Electrónica de Varredura (SEM) .....	36
4.5. Determinação da capacidade de troca catiónica (CTC).....	39
4.5. Determinação da razão Na/Ca.....	41
4.6. Estudos de Adsorção .....	42
CAPÍTULO V .....	44
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	44
5.1. CONCLUSÕES.....	44
5.2. RECOMENDAÇÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46
Apêndice.....	55

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da rota para organo-modificação da argila via intercalação em solução das cadeias poliméricas (Adaptado de Macheça et al., 2014).	5
<b>Figura 2:</b> Representação de um processo de adsorção (McKay, 1995).....	11
<b>Figura 3:</b> Classificação das argilas (Adaptado de Wilson, 1999). .....	13
<b>Figura 4:</b> Esboço diagramático da estrutura das esmectites (Adaptado de Wilson, 2007).....	14
<b>Figura 5:</b> Estrutura da Montmorilonite (Martins, 2007). .....	15
<b>Figura 6:</b> Microestrutura da Montmorilonite (Adaptado de Barbosa, 2009). .....	15
<b>Figura 7:</b> Hidratação da montmorilonite de cálcio e sódio (Martins, 2007).....	17
<b>Figura 8:</b> Esquema de introdução do sal orgânico e da substituição dos catiões trocáveis na argila (Martins, 2007). .....	19
<b>Figura 9:</b> Agregação da cadeia alquílica nas galerias da argila (Silva, 2010). .....	21
<b>Figura 10:</b> Local da amostragem: Distrito de Boane. ....	23
<b>Figura 11:</b> Diagrama de blocos das etapas das actividades realizadas.....	25
<b>Figura 12:</b> Activação da bentonite amarela com carbonato de sódio.....	27
<b>Figura 13:</b> Ilustração da determinação da CTC.....	30
<b>Figura 14:</b> Ensaios de CTC com adsorção de azul de metileno.....	30
<b>Figura 15:</b> Curva de Calibração de Fenol.....	31
<b>Figura 16:</b> Padrões de difracção de raios-X da (a) argila natural (BNPAH) e das (b) modificadas com sódio-CS e polímero nas concentrações de 2.5, 5.0 e 7.5 %w/w.....	34
<b>Figura 17:</b> Curvas da análise termogravimétrica para BNPAH (a), 2 %w/w CS (b), 2.5 %w/w PA (c), 5.0 %w/w PA (d) e 7.5 %w/w PA (e). .....	36
<b>Figura 18:</b> Micrografias da bentonite natural peneirada a seco (a) e peneirada a húmido (b) a 20 µm. ....	37
<b>Figura 19:</b> Micrografias da bentonite natural peneirada a húmido (a), 2 %w/w $Na_2CO_3$ (b), 4 %w/w $Na_2CO_3$ (c) e 6 %w/w $Na_2CO_3$ (d) a 20 µm.....	37
<b>Figura 20:</b> Micrografias da bentonite activada com 2 %w/w de $Na_2CO_3$ (a) e das argilas modificadas com polímero nas concentrações de 2.5 %w/w (b), 5.0 %w/w (c) e 7.5 %w/w (d). .....	39

<b>Figura 21:</b> Influência da temperatura e da concentração na activação da bentonite com tempo (3h). .....	40
<b>Figura 22:</b> Efeito do tempo na CTC em um teor fixo de carbonato de sódio (2% em peso) e temperatura (45 °C). .....	41
<b>Figura 23:</b> Razão Na/Ca da argila natural (BNPAS e BNPAH) e das amostras activadas com sódio. ....	42
<b>Figura 24:</b> Concentração residual do fenol (mg/l). .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais, reagentes e equipamentos. ....	24
Tabela 2. Composição química da bentonite amarela natural. ....	33

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abs	Absorvância
DQO	Demanda química de Oxigénio
BNPAS	Bentonite natural peneirada a seco
BNPAH	Bentonite natural peneirada a húmido
$C_0$	Concentração inicial do fenol
$C_t$	Concentração a um determinado tempo
$C_e$	Concentração de equilíbrio
CS	Carbonato de sódio
CTC	Capacidade de Troca Catiónica
DRX	Difracção de Raios – X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de RaiosX
FRX	Fluorescência de Raios –X
FT	Fósforo total
P.F	Perda ao fogo
Meq	Miliequivalente
MMT	Montmorilonite
MVE	Microscopia de Varredura Electrónica
NT	Nitrogénio total
PA	Poliamida
pH	Potencial hidrogeiónico
ppm	Partes por milhão

R	Eficiência da adsorção
S <sub>e</sub>	Desvio padrão
SSTs	Sólidos suspensos totais
TGA	Análise Termogravimétrica
u.a	Unidade arbitrária

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Histórico

O abastecimento global de água potável tornou-se recentemente um grande desafio, pois muitas fontes de água doce foram esgotadas devido ao rápido crescimento populacional, intensificação das atividades agrícolas e industriais, urbanização e factores climáticos (Benedini & Tsakiris, 2013). O outro lado do problema é a deterioração da qualidade da água devido aos efeitos da poluição causada por actividades antrópicas (Kumar Reddy & Lee, 2012). Embora aproximadamente 70% da superfície da Terra esteja coberta por água, apenas uma pequena fracção (2,5%) é de água doce compatível com a vida terrestre (Molina et al., 2018; Sotelo et al., 2019).

Para lidar com essa situação, muitas comunidades em todo o mundo têm procurado formas de aumentar os níveis de conservação da água enquanto buscam fontes alternativas de água doce. Entre várias alternativas, a reutilização de água surgiu como uma das opções mais promissoras que podem substituir parcialmente a água doce natural e ajudar algumas comunidades a expandir significativamente suas reservas e necessidades deste precioso líquido (NRC, 2012). A reutilização de água geralmente se refere ao processo de utilização de águas residuais tratadas, as chamadas “águas recuperadas”, para fins benéficos, como irrigação agrícola e paisagística, processos industriais, aplicações urbanas que não necessitam de água potável (como descargas em sanitários, lavagem de ruas e protecção contra incêndios), recarga de águas subterrâneas, recreação e abastecimento de água directo ou não (Sun et al., 2011).

A disponibilidade efectiva de água para fins de reutilização exigirá uma combinação de tecnologias e processos de tratamento de efluentes que possam efectivamente gerar água de qualidade, de modo que a água tratada tenha uma ampla gama de aplicações. Diversas estações de tratamento de águas residuais já existem instalados e em operação em todo o mundo, utilizando uma ampla gama de processos convencionais de tratamento, que incluem processos físicos, biológicos, químicos e electroquímicos (Anderson, 2003; Dolnicar & Hurlimann, 2009; Alqadami et al., 2018). No entanto, como

a maioria das estações de tratamento de águas residuais recebe fluxos de água vindos de diferentes fontes que incluem as fontes domésticas, agrícolas e industriais carregados com uma ampla gama de poluentes mistos, alguns desses processos de tratamento têm se mostrado ineficazes e onerosas para tratar águas residuais complexas (Andreozzi et al., 1999; Safoniuk, 2004), tornando o processo de tratamento de efluentes um grande desafio para o mundo inteiro.

Dentre vários processos para remediação de efluentes, a adsorção-filtração continua sendo o processo mais simples e amplamente utilizado, com grande potencial para tratar efluentes e soluções aquosas de forma mais eficaz e eficiente do que os outros métodos. O baixo custo operacional, a eficácia na remoção de uma ampla gama de poluentes, a facilidade de manuseio, a baixa demanda energética, a mínima geração de lodo e a possibilidade de regeneração do material residual são apontados como os principais factores por detrás da preferência desta tecnologia (Yin et al., 2016; Capra et al., 2018).

Os minerais argilosos se destacam dentre os diversos adsorventes utilizados na remediação de efluentes. Minerais argilosos, seja na forma natural ou modificada, como a montmorilonite, diatomite, dolomite, caulinite, hidróxido duplo em camadas, sepiolite, halosite, vermiculite e zeólitas já demonstraram ser bons adsorventes para vários poluentes em águas residuais (Jayabalakrishnan & Raja, 2007; Hascakir & Dölgen, 2008; Tabana et al., 2020; Cavallaro et al., 2019; ElBastamy et al., 2021, Booker et al., 1996; Srimurali et al., 1998; Abollino et al., 2003). No entanto, para o tratamento de efluentes contendo alguns corantes orgânicos, como corantes de correntes da indústria têxtil ou tensoativos de esgoto doméstico resultante de produtos de saneamento ou higienização, devido à capacidade adsortiva relativamente baixa, os minerais argilosos naturais apresentam limitações (Favre and Lagaly, 1991). Para superar esta situação, as argilas organofílicas à base de surfactantes têm vindo a receber enorme atenção. As argilas organofílicas à base de surfactantes provaram ser adsorventes eficientes para o tratamento de águas residuais (Macheca & Uwiragiye, 2020; Beall, 2003; Alther, 2002; Nafees et al., 2013; Guégan et al., 2015; Anirudhan et al., 2012). No entanto, o uso de argilas organofílicas à base de surfactantes levanta preocupações quanto aos seus impactos negativos na saúde humana, nas espécies

aquáticas e no meio ambiente. Como alternativa às argilas organofílicas à base de surfactantes, o estudo teve como objectivo desenvolver argilas organofílicas à base de polímeros biodegradáveis. A argila escolhida é a bentonite amarela do Depósito de Boane e como polímero organomodificador é uma poliamida de ácido graxo (dímero). A combinação desses materiais levará ao desenvolvimento de materiais adsorventes ecologicamente correctos e eficazes na remoção de poluentes de águas residuais.

## **1.2. Problematização e proposta da solução**

A escassez de água tornou-se um problema global devido ao rápido crescimento populacional, intensificação da agricultura, industrialização, urbanização e mudanças climáticas. As águas residuais industriais ou domésticas contêm numerosos e complexos poluentes, incluindo metais pesados, materiais radioactivos, compostos halogenados, poluentes orgânicos persistentes, produtos químicos bioacumulativos e tóxicos, como pesticidas, bem como microrganismos patogénicos, que são perigosos para os humanos, animais, plantas e o meio ambiente em geral.

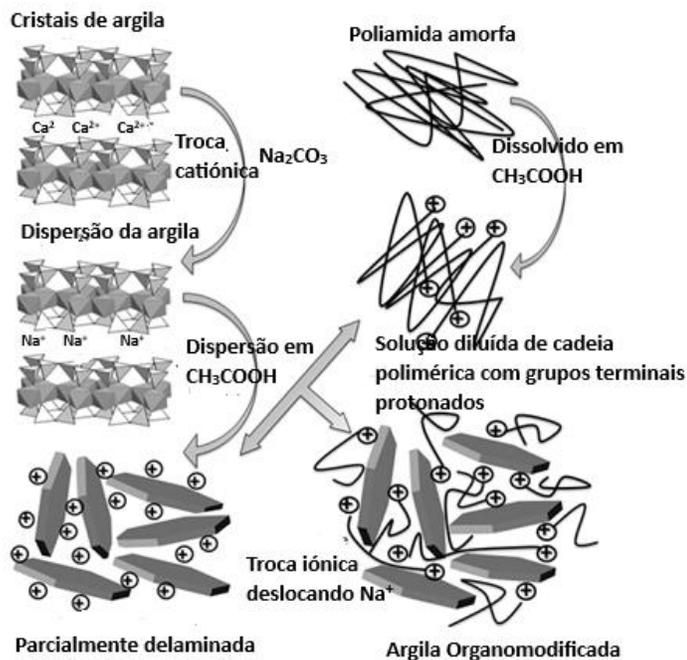
A deficiência de água doce e a crescente demanda por água limpa tem atraído a atenção de pesquisadores em todo o mundo para encontrar soluções de gestão sustentável e económica. Entre várias soluções, o tratamento de águas residuais e sua reutilização surgiram como uma das opções mais promissoras que podem reduzir parcialmente a pressão sobre as fontes de água doce e ajudar as comunidades a expandirem significativamente seus suprimentos e necessidades de água. No entanto, a reutilização da água só será uma solução eficaz se estiverem disponíveis tecnologias adequadas e sustentáveis. Várias estações de tratamento de efluentes já estão instaladas e em operação em todo o mundo, utilizando uma ampla gama de tecnologias, mas, como a maioria das usinas recebe fluxos de diferentes fontes de actividades, carregados com numerosos e complexos poluentes, a maioria das tecnologias se mostrou ineficaz em termos de desempenho e custos operacionais.

A adsorção continua a ser uma das tecnologias mais preferidas para a indústria de tratamento de efluentes devido ao seu baixo custo operacional, simplicidade, eficácia na remoção de uma ampla gama de poluentes, facilidade de manuseio, baixa demanda de energia e geração mínima de lodo. O carvão activado é o adsorvente mais utilizado,

mas os custos de produção e regeneração combinados com o facto de não remover eficientemente os contaminantes orgânicos em concentrações mais elevadas, ou seja, acima de 3 ppm, tem limitado a sua aplicação. Como alternativa, as argilas organofílicas têm recebido enorme atenção recentemente. No entanto, como as argilas organofílicas convencionais são argilas à base de surfactantes, seu uso gera preocupações, pois a maioria dos surfactantes são prejudiciais para os seres humanos e organismos aquáticos e agressivos ao meio ambiente em caso de manuseio ou descarte inadequado. Portanto, é necessário desenvolver adsorventes de alta qualidade e sustentáveis que possam remediar sistemas de águas residuais com impactos menores ou não negativos para os humanos, animais e sem gerar outras fontes de poluição. Este foi o principal objectivo do presente estudo.

Em vez de argilas orgânicas convencionais, o estudo proposto se concentra em investigar o potencial do uso de argilas organofílicas à base de polímeros biodegradáveis, no caso concreto das poliamidas de ácidos graxos (dímeros) para o processo de tratamento de águas residuais. As novas argilas organofílicas aqui referidas serão sintectizadas usando a chamada “abordagem de modificação orgânica livre de surfactantes” (Macheca et al., 2014). Na essência, o método utilizará poliamidas com grupos terminais de amina protonados como modificadores da superfície da argila previamente dispersa no meio líquido. O método de organomodificação livre de surfactantes é na verdade uma intercalação de cadeias poliméricas nas galerias da argila por meio da técnica da dispersão em solução, semelhante ao princípio da reacção de troca iônica. O princípio para o sucesso do método acima mencionado é baseado nas seguintes ideias: em algumas poliamidas, as próprias cadeias poliméricas podem fornecer a organomodificação necessária quando os grupos funcionais da amina estão presentes, por exemplo, nas extremidades da cadeia. As poliamidas à base de ácidos graxos dímeros (escolhidas para o presente estudo) são desse tipo de poliamidas. As poliamidas à base de ácidos graxos dímeros são polímeros amorfos e são uma classe especial de bio-polímeros derivados de óleos vegetais. São solúveis em ácidos orgânicos tais como os ácidos carboxílicos. Quando dissolvidos nestes solventes ácidos, os grupos funcionais da amina nas extremidades de algumas cadeias tornam-se protonados. Assim, é possível que essas moléculas

catiônicas realizem trocas iônicas com os cátions intercalados presentes nas galerias de argila. Isso significa que a modificação da superfície da argila deve ser possível através da intercalação em solução das cadeias poliméricas, desde que os iões trocáveis adequados estejam presentes na argila. A Figura 1 fornece um esboço esquemático da abordagem conceitual que foi seguida na presente investigação.



**Figura 1:** Representação esquemática da rota para organo-modificação da argila via intercalação em solução das cadeias poliméricas (Adaptado de Macheca et al., 2014).

Mais detalhes sobre a rota de preparação são fornecidos na seção 3.2.3. A rota de modificação de argila descrita acima será aplicada à bentonite do Depósito Boane, Moçambique.

### 1.3. Motivação

O uso de tecnologias apropriadas para um tratamento eficaz de efluentes pode melhorar significativamente o desempenho de muitos processos de tratamento de efluentes e pode eliminar ou minimizar problemas de possíveis danos associados a poluentes, aumentando assim a disponibilidade desse precioso líquido para as comunidades e reduzindo a pressão sobre as fontes de água. Entre várias tecnologias para remediação de efluentes, a tecnologia baseada em adsorção-filtração continua sendo a tecnologia mais simples e amplamente utilizada, com grande potencial para

tratar efluentes e soluções aquosas de forma mais eficaz e eficiente do que outros métodos (Gonzalezspi-Sup et al., 2009). O baixo custo operacional, simplicidade, eficácia na remoção de uma ampla gama de poluentes, facilidade de manuseio, baixa demanda de energia, geração mínima de lodo e a possibilidade de regeneração do material residual são apontados como os principais factores por trás da preferência da tecnologia (Yin et al., 2016; Rathnayake, 2017, Capra et al., 2018).

Os minerais argilosos se destacam entre os diversos adsorventes utilizados para este fim. A alta capacidade de troca catiónica (CTC) e a capacidade de inchamento, sua viabilidade técnica que, associada à sua abundância e baixo custo, tornam os adsorventes à base de minerais argilosos muito desejáveis em muitas aplicações industriais e científicas. A utilização de adsorventes à base de argila em sistemas de adsorção-filtração confere algumas vantagens económicas e facilidade de acesso. No entanto, para alguns poluentes orgânicos e tóxicos, o uso de minerais argilosos naturais não é eficiente devido à baixa capacidade de adsorção. Por natureza, as argilas naturais são hidrofílicas devido à presença de catiões inorgânicos localizados nos espaços interlamelares. Por esta razão, a argila natural não irá adsorver compostos orgânicos e relativamente hidrofóbicos (Favre & Lagaly, 1991). A capacidade de remoção de minerais argilosos naturais de contaminantes orgânicos e inorgânicos pode ser melhorada pela troca de catiões interlamelares naturais com outros catiões orgânicos, obtendo o que é chamado de argilas organofílicas ou organomodificada (Cao et al., 2017). Este foi o objectivo primordial da presente pesquisa. A principal vantagem do uso de argilas organomodificadas como adsorvente em processos de tratamento de águas residuais é o facto de poder remover uma ampla gama de contaminantes, como microrganismos, metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos e algumas vezes alguns materiais radioactivos. Em vez de argilas organofílicas convencionais, o estudo proposto se concentra em investigar o potencial do uso de argilas organofílicas à base de polímeros biodegradáveis como adsorventes para o tratamento de efluentes, como alternativa aos materiais nocivos à base de surfactantes e do carvão activado. Espera-se que a combinação de argilas naturais e polímeros biodegradáveis se desenvolva materiais adsorventes ecologicamente corretos e eficazes na remoção de poluentes de águas residuais

#### **1.4. Objectivos de pesquisa**

O principal objectivo do estudo é avaliar o potencial do uso de argilas organofílicas à base de polímeros biodegradáveis como adsorventes para o tratamento de águas residuais. A argila alvo é a bentonite amarela de Boane e como o polímero organomodificador é uma poliamida de ácido graxo dímero. Em particular, pretende-se:

- Colectar e caracterizar (usando técnicas analíticas apropriadas) a argila para os fins propostos;
- Realizar a activação da argila com carbonato de sódio, para aumentar a capacidade de troca catiónica;
- Formular e caracterizar as amostras de argilas organomodifílicas à base de polímeros biodegradáveis nas diferentes concentrações; e
- Avaliar o desempenho dos produtos formulados avaliando a sua eficiência na remoção de contaminantes em soluções aquosas. Ênfase, porém, foi dada à água contaminada com fenol.

#### **1.5. Metodologia**

A metodologia aplicada para a realização do presente trabalho de licenciatura está descrita nos pontos seguintes:

- Revisão (conítua) da literatura pertinente ao tema em estudo (livros, artigos científicos, dissertações e teses, páginas web, etc.);
- Processamento preliminar e caracterização de amostras da argila em estudo;
- Activação (com carbonato de sódio) de argilas e sua caracterização;
- Síntese e caracterização de argilas organomodificadas;
- Avaliação do desempenho no tratamento das águas residuais;
- Análise e discussão dos resultados obtidos; e
- Elaboração do Trabalho de Licenceciatura.

## **CAPÍTULO II**

### **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1. Água e Águas residuais**

A água é utilizada principalmente em actividades da vida cotidiana como abastecimento doméstico, abastecimento industrial, irrigação, abastecimento animal e preservação da vida aquática, recreação e lazer, criação de espécies aquáticas, geração de energia eléctrica, harmonia paisagística, navegação e transporte de resíduos. No entanto, o mundo enfrenta desafios em relação ao aumento da demanda por água potável devido ao crescimento da população no planeta terra. O fornecimento de água doce, porém, não tem acompanhado no mesmo ritmo. A escassez de água afecta especialmente a irrigação agrícola, que representa a maior demanda de água doce em todo o mundo (cerca de 70% do total de água utilizada) (Al-Essa, 2018).

Em muitas regiões no mundo as fontes de águas residuais são as actividades industriais, actividades agrícolas e actividades domésticas. As águas residuais são colectadas através de sistemas de esgoto (tubos subterrâneos de esgoto) para uma ou mais estações de tratamento. Em muitas cidades e vilas os sistemas de tratamento de águas residuais têm se mostrado ineficazes muitas vezes por serem arcaicos ou inadequados para o tratamento de certos efluentes ou mesmo por inexistência de sistemas para este fim (Popa et al., 2012).

##### **2.1.1. Características das águas residuais**

A água pelas suas propriedades como solvente natural e sua capacidade de transportar mais partículas, incorpora em si muitas impurezas que afectam sua qualidade. Devido ao seu uso no abastecimento doméstico, abastecimento industrial, geração de energia eléctrica, irrigação, navegação, abastecimento animal, harmonia da paisagem, preservação da vida aquática, diluição e transporte de resíduos, recreação e lazer, etc., é muito importante que estas águas sejam tratadas antes da sua reutilização (Cavallini & Campos, 2013). As características químicas, físicas ou bacteriológicas variam de região para região dependendo da sua localização geográfica. Estudos da qualidade da água em vários efluentes revelaram que as actividades antropogénicas

têm um impacto externamente negativo na qualidade da água a jusante de muitos rios e isso resulta de efeitos cumulativos do desenvolvimento a montante, mas também da existência de estações de tratamento de águas inadequadas. A qualidade da degradação da água é geralmente avaliada através de parâmetros tais como demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SSTs), nitrogénio total (NT), fósforo total (FT), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), Chumbo (Pb) etc., que resultam das águas residuais lançadas nos rios ou outros cursos de água (Popa et al., 2012).

### **2.1.2. Gestão de águas residuais**

Desde o início do século 21, o mundo enfrenta uma crise de qualidade da água resultante do contínuo crescimento populacional, urbanização, mudança no uso da terra, industrialização, práticas de produção de alimentos, aumento do padrão de vida e más práticas de uso da água com más estratégias de gestão (National & Press, 2012). A gestão de águas residuais tem impacto directo na diversidade biológica da vida aquática. Melhorar o saneamento e o ambiente marinho através da redução da poluição constitui uma ferramenta importante e faz parte do rol de vários Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

### **2.1.3. Águas residuais e os seres humanos e meio ambiente**

Algumas águas residuais, especialmente as águas residuais industriais ou domésticas, contêm numerosos e complexos poluentes, incluindo corantes, fenóis, bifenilos policlorados, éter metil-terc-butílico, plastificantes, metais pesados, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, compostos halogenados, poluentes orgânicos persistentes, produtos químicos bioacumulativos e tóxicos, como pesticidas, microrganismos patogénicos e ocasionalmente material radioativo de ocorrência natural (Barcelo, 2005, Wang et al., 2008; Huang et al., 2012). Estes poluentes constituem um perigo para os seres humanos, animais, plantas e o meio ambiente. Muitos deles podem ser tóxicos para os seres humanos e a vida aquática, radioativos ou corrosivos. Podem igualmente prejudicar a saúde dos ecossistemas ao esgotar o oxigénio ou causar proliferação de algas, ou podem interagir com desinfetantes nas estações de tratamento de água potável, formando produtos químicos secundários causadores de cancro (Hammer & Levine, 2012). As doenças mais comuns resultantes do consumo ou

exposição das águas contaminadas destacam-se as doenças diarreicas de veiculação hídrica, como, por exemplo, febre tifoide, cólera, salmonelose, shigelose e outras gastroenterites, poliomielite, hepatite A, verminoses, amebíase, giardíase dentre outras (Leser et al., 1985).

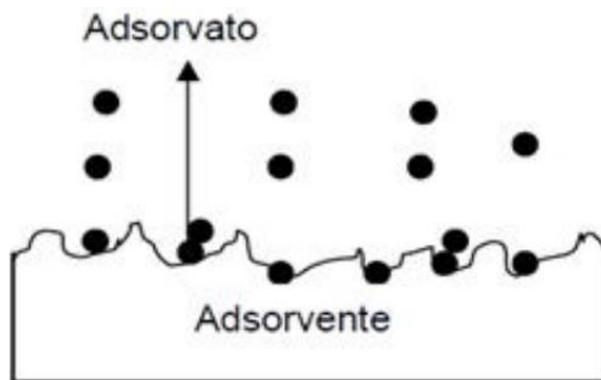
#### **2.1.4. Tecnologias de tratamento de águas residuais**

O tratamento de águas é a opção de gestão mais complexa. As águas resultantes do processo de tratamento podem ter vários destinos dentre os quais o despejo ou descarte, aplicações industriais distintas ou mesmo água para o consumo (Kılıç, 2021). As tecnologias de tratamento de águas podem ser classificadas em três métodos gerais principais: Métodos Físicos, Métodos Químicos e Métodos de Energia Intensiva. Os métodos físicos de tratamento de águas residuais representam um conjunto de tecnologias que são amplamente referidas como técnicas de separação sólido-líquido, das quais a filtração desempenha um papel dominante. A tecnologia de filtração por sua vez pode ser dividida em duas categorias gerais - purificação convencional de águas residuais industriais e municipais (Kılıç, 2021; Environment, 2019).

Existem várias técnicas no tratamento de águas residuais que são usadas especificamente para remover iões de metais pesados e outros poluentes orgânicos, como por exemplo, precipitação química, coagulação convencional, osmose reversa, troca iónica, electrodiálise e electrólise (Sharma & Bhattacharya, 2016).

#### **2.1.5. Tratamento por adsorção da água contaminada**

Conforme referido anteriormente, dentre os processos físicos e químicos um dos mais comumente utilizados na remediação de águas, é a remoção de contaminantes por adsorção em carvão activado, sílica ou argila. Consiste em um processo de separação onde ocorre a acumulação dos componentes de um fluido na superfície de um material adsorvente, geralmente sólido, através de interações (Baldissarelli, 2006).



**Figura 2:** Representação de um processo de adsorção (McKay, 1995).

Nesse processo, conforme mostrado na Figura 2, a espécie a ser adsorvida é chamada de adsorbato. O fenómeno inverso à adsorção é conhecido por dessorção. e é muito importante que se tenha conhecimento das propriedades físicas e químicas do composto que se deseja adsorver.

#### **2.1.5.1. Tipos de adsorção**

A adsorção pode ser classificada de acordo com as forças de atracção existentes entre o adsorbato e o adsorvente. Sendo assim, existem dois tipos: adsorção química ou quimissorção e adsorção física ou fisissorção. A adsorção química tem como característica uma forte atracção entre o adsorbato e o material adsorvente. Nesse tipo de adsorção ocorre transferência de electrões entre as duas fases, evidenciando a ocorrência da reacção e formando uma ligação química entre o composto adsorvido e o sólido, com a libertação de calor (Silva, 2008). Este é um fenómeno contrário ao observado na fisissorção. Na fisissorção as forças atractivas existentes são relativamente fracas, envolvendo, principalmente, interacções devido às forças de Van der Waals, sendo possível a recuperação dos componentes adsorvidos (Atkins & Paula, 2008).

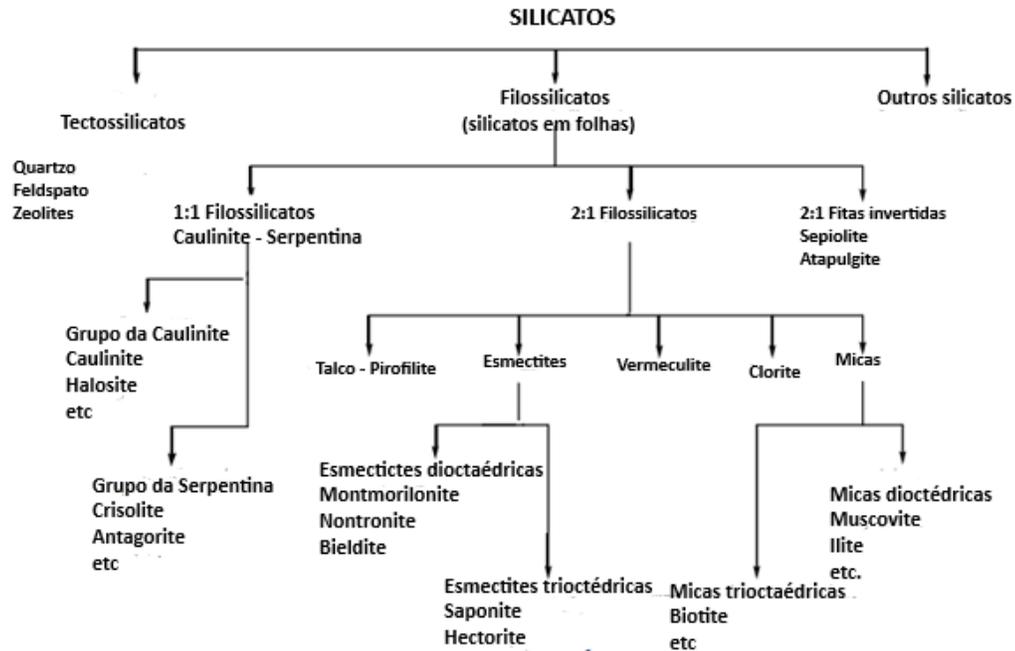
#### **2.1.5.2. Adsorventes**

Em comparação a outros processos de separação, a adsorção possui algumas vantagens, dentre elas pode-se destacar a alta selectividade molecular, simplicidade, eficiência e o baixo custo do processo. Uma das etapas fundamentais desse processo é a escolha adequada do adsorvente. Para uma melhor eficiência a estrutura do

asorvente deve ser altamente porosa, com microporos responsáveis pelo alcance de uma alta área superficial, selectividade elevada, resistência mecânica, estabilidade térmica, perda de carga, inércia química, entre outros (Ruthven, 1984; Nobrega, 2001). Adsorventes podem ser classificados em naturais ou sintéticos, possuindo cada uma estrutura monocristalina. Actualmente, existe uma grande variedade de adsorventes no comércio, as mais tradicionais são o carvão activado, a sílica- gel e a alumina activada.

## **2.2. Argilas e argilominerais**

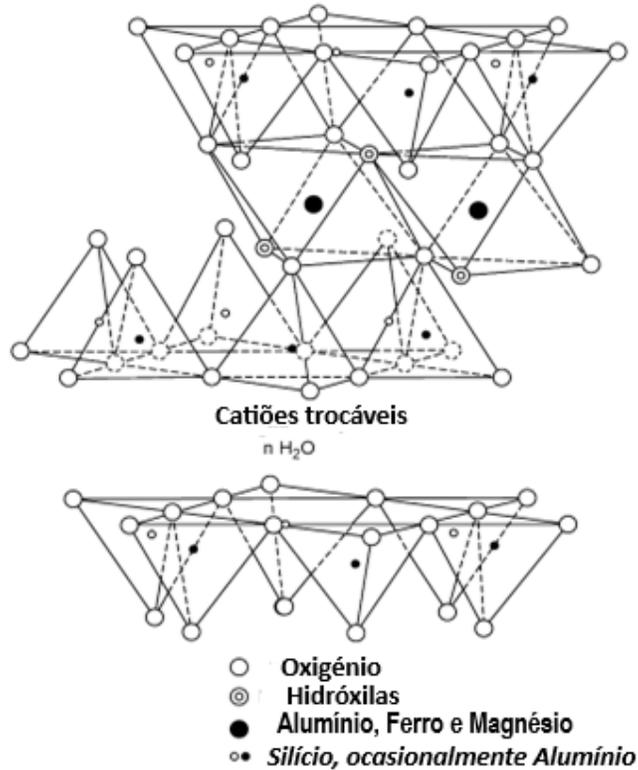
O termo "argila" refere-se ao material composto principalmente de minerais de grão fino, que geralmente é plástico em teores de água apropriados e endurece com a secagem ou queima. É um agregado mineral de ocorrência natural que consiste em vários teores de minerais (minerais argilosos) e grau de pureza e são formados em rochas (Guggenheim, 2016). A formação da argila é um processo químico que é auxiliado pela quebra mecânica que separa os grãos grossos em partículas finas. A cristalografia de argila mostra que eles têm duas unidades fundamentais de mineral, ou seja, unidade tetraédrica que leva consigo quatro oxigênios envolvendo silício e uma unidade octaédrica que pertence a seis oxigênios ou hidroxilas nos cantos ao redor dos íons metálicos (Firoozi et al., 2017). Apesar da sua composição química variada, as argilas podem ser classificadas em apenas alguns grandes grupos: esmectites, vermiculites, micas, caulinite, talco, cloritas, fibrosas e interestratificadas (López-Galindo et al., 2007). Uma classificação detalhada é fornecida na Figura 3.



**Figura 3:** Classificação das argilas (Adaptado de Wilson, 1999).

Mineral argiloso, por sua vez, é um termo mineralógico que se refere à parte de uma família (os filossilicatos) que consiste em aluminossilicatos hidratados contendo quantidades consideráveis de Mg, Ca, Na, K e Fe e, ocasionalmente, menos comuns como Ti, Mn ou Li (Murray, 1997). A alta capacidade de troca catiónica (CTC) e capacidade de inchamento, sua viabilidade técnica que, associada à sua abundância e baixo custo, seu tamanho coloidal e estrutura cristalina, sua reactividade química, sua maior capacidade de adsorção em condições específicas e resistência ao meio ambiente tornam os minerais argilosos muito desejáveis em muitas aplicações industriais e científicas.

Os minerais de argila são uma estrutura cristalina semelhante a uma folha composta por silicatos de alumina e iões metálicos (Guggenheim, 2016). Uma apresentação modelo de uma estrutura mineral de argila típica é mostrada na Figura 4.



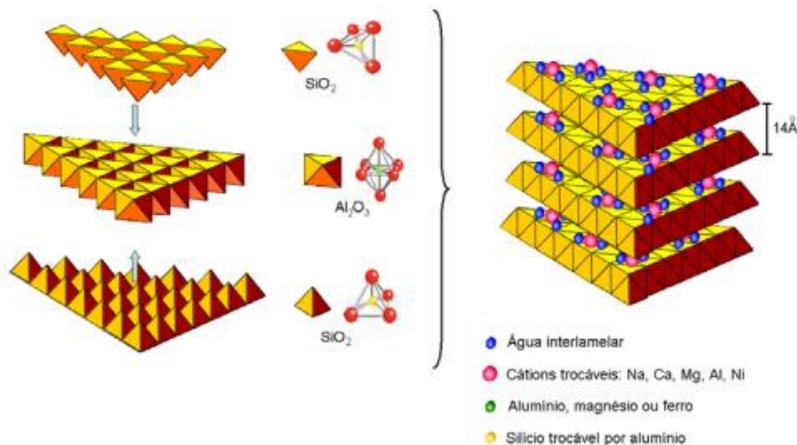
**Figura 4:** Esboço diagramático da estrutura das esmectites (Adaptado de Wilson, 2007).

Como dito anteriormente, os argilominerais se destacam entre os diversos adsorventes utilizados na remediação de efluentes. No entanto, as “argilas bentoníticas” (argilas de escolha no presente estudo) são as mais populares entre as indústrias e o meio acadêmico.

### 2.2.1. Bentonite

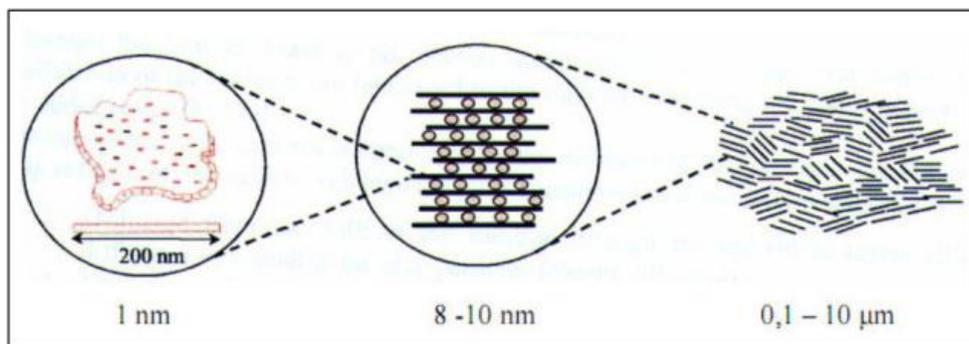
Bentonite é um termo rochoso usado para designar um material natural de granulação muito fina composto em grande parte pelo mineral argiloso, montmorilonite (MMT) (Grim, 1978). Assim, qualquer descrição e discussão a volta da MMT também é aplicável à bentonite. A bentonite, além da MMT, contém uma pequena porção de outra matéria mineral, geralmente quartzo, feldspato, vidro vulcânico, matéria orgânica, gesso ou pirita. MMT é um mineral argiloso do grupo esmectite, cujas lamelas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns à ambas as folhas (Silva e Ferreira, 2008), com carga de

camada entre 0.2 e 0.6 por unidade de fórmula (puf) como se pode observar na figura 5.



**Figura 5:** Estrutura da Montmorilonite (Martins, 2007).

Com relação a microestrutura, cada partícula lamelar pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura, sendo considerada por isso um material nanoparticulado (Figura 6).



**Figura 6:** Microestrutura da Montmorilonite (Adaptado de Barbosa, 2009).

As placas ou lamelas da MMT apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contacto com a água. O empilhamento dessas placas ou lamelas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre as placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,

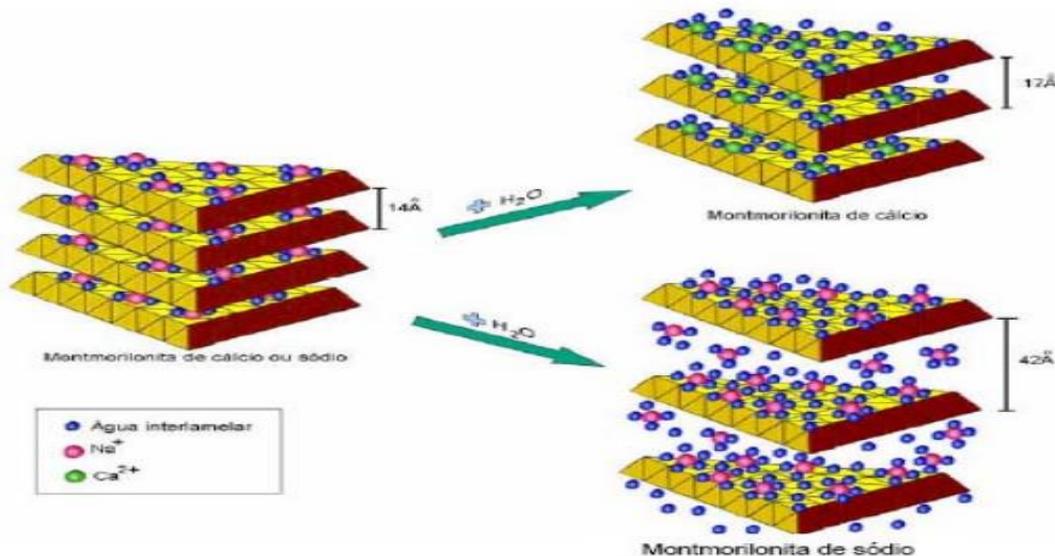
$\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ , fixos electrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas (Silva e Ferreira, 2008).

Dependendo do ião trocável maioritário a bentonite poder ser classificada em sódica e cálcica, apresentando cada uma delas propriedades extremamente diferentes. No entanto, a ocorrência natural de bentonites sódicas é muito rara. Com excepção da bentonite, extraída em Dakota do Sul, em Wyoming e Montana nos EUA, a grande maioria das bentonites sódicas disponíveis no mundo é resultado dos processos de activação na presença de sais de sódio. Muitos e diferentes sais de sódio podem ser usados no processo de activação. No entanto, o tratamento com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é um método bem conhecido que a indústria utiliza há décadas. Alta capacidade de inchamento, de troca catiónica e alta viscosidade de uma bentonite pode ser significativamente melhorada aumentando a relação Na/Ca e isso por sua vez pode ser alcançado pela adição de quantidades muito pequenas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , geralmente entre 2 e 4 %w/w (Lebedenko & Plée, 1988; Inglethorpe et al., 1993; Liu et al., 2018; Yildiz, et al., 1999; Magzoub et al., 2019; Karagüzel et al., 2010; Brandenburg & Lagaly, 1988; Singlh & Sharma, 1991).

#### **2.2.1.1. Capacidade de inchamento**

A bentonite possui altas propriedades coloidais e seu volume aumenta várias vezes quando entra em contacto com a água, criando um fluido gelatinoso e viscoso. Ambos os iões de Na e Ca são hidratados nesta posição intercalada. A capacidade da MMT de absorver água deve-se, em parte, ao pequeno tamanho de grão dos cristais individuais da MMT (geralmente muito menos de 2  $\mu\text{m}$ ) e ao facto de que as folhas individuais têm uma carga superficial negativa que tende a atrair moléculas polares. A carga negativa também é responsável por outro atributo essencial da MMT - sua capacidade de absorver iões carregados positivamente das soluções, atributo que, assim como a adesão, também é amplamente explorado comercialmente. MMTs sódicas geralmente têm uma camada de água na posição intercalar e as cálcicas geralmente têm duas camadas de água (Murray, 1999). A espessura da camada de água entre as camadas varia com a natureza do catião adsorvido e a quantidade de água disponível. Se o catião for sódio, o inchamento pode progredir de 9.8 Å, quando a argila é exposta ao

ar, até um máximo de 40.0 Å, quando a argila está totalmente dispersa em meio líquido. No caso de argilas cálcicas ou policatiónicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam a ser unidas por interacções eléctricas e de massa, conforme mostra a Figura 7.



**Figura 7:** Hidratação da montmorilonite de cálcio e sódio (Martins, 2007).

A diferença no inchamento das MMTs sódicas e cálcicas se deve à força de atracção entre as camadas, que é aumentada pela presença de cálcio, reduzindo a quantidade de água que pode ser adsorvida, enquanto o catião de sódio causa uma força menos atractiva, permitindo que maior quantidade de água penetre entre as camadas, para então ser adsorvida (Silva e Ferreira, 2008).

### 2.2.1.2. Capacidade de troca catiónica

Os minerais argilosos possuem iões fixados na sua superfície, entre camadas e dentro de canais da sua estrutura cristalina que podem ser trocados por outros iões presentes nas soluções circundantes por meio de reacções químicas, sem qualquer alteração estrutural na sua rede cristalina. Essa característica é chamada de capacidade de troca catiónica (CTC) e é caracterizada por uma difusão bidireccional, segundo a qual cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral argiloso provoca a libertação de um equivalente catiónico previamente fixado. A CTC é de importância fundamental e é

frequentemente citada em especificações de uso e aplicações industriais (Murtaza et al., 2020; Calabria et al., 2013). É uma propriedade fundamental para a realização de todos os processos que utilizam catiões intertrocáveis na camada intermediária do ambiente das MMTs, além de proporcionar alterações nas propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila em função do íão adsorvido. A CTC da argila natural varia de 40 a 150 meq/100g da argila, mas geralmente é maior que 80 meq/100g quando a argila é composta exclusivamente por MMT. A presença no meio interplanar também favorece o processo de troca catiónica (Macheca & Uwiragiye, 2020)

A presença dos catiões de  $\text{Na}^+$  no meio interplanar também costuma favorecer o processo de troca catiónica, pois trata-se de um íão com maior valência e, com isso, menor força de ligação e maior poder de hidratação. Esta é uma propriedade importante que pode ser traduzida em alguns produtos muito úteis tais como argila organofílica que têm uma ampla aplicação industrial (Murray, 1999).

### **2.2.1.3. Aplicações da bentonite**

As propriedades especiais de bentonite (hidratação, inchamento, absorção de água, viscosidade e tixotropia) o tornam num material valioso para uma ampla variedade de usos e aplicações industriais. Dentre os múltiplos usos destacam-se as indústrias de: fundição; construção e engenharia civil; remediação ambiental; fluidos de perfuração; mercados de óleos/alimentos; agricultura; pelotização; indústria farmacéutica, cosméticos e medicamentos; detergentes; tintas, corantes e polidores; papel; catalisadores; nanoplásticos; tecnologias de fibras (Macheca, 2012).

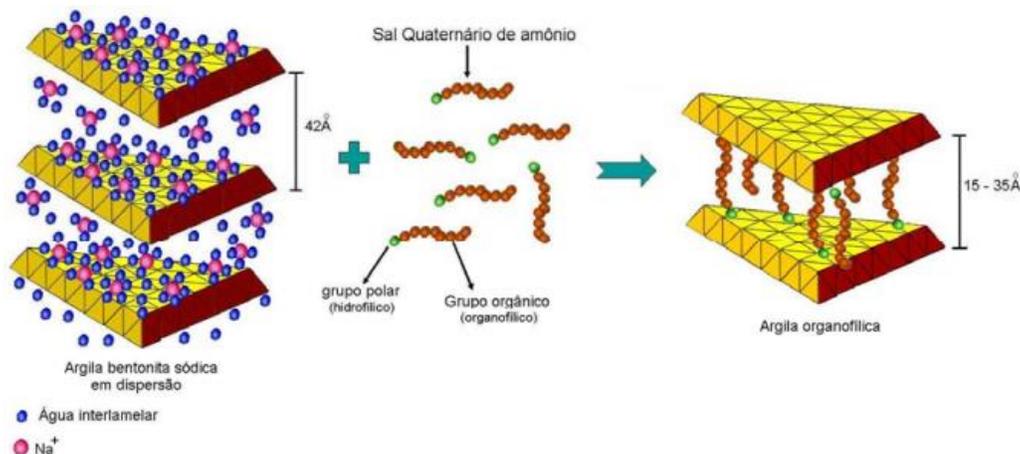
### **2.2.2. Modificação de superfície de argila**

A modificação da superfície dos minerais argilosos é um passo importante para melhorar as aplicações práticas desses materiais. Propriedades como inchamento e CTC, por exemplo, podem se beneficiar da modificação da superfície da argila. As diferentes abordagens usadas para modificar argilas, incluindo as MMTs foram listadas por Bergaya e Lagaly (2006) e incluem: (i) adsorção; (ii) troca iônica com catiões inorgânicos e complexos catiónicos (exemplo de tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); (iii) troca iônica com catiões orgânicos; (iv) ligação de aniões inorgânicos e orgânicos, principalmente nas extremidades; (v) enxertia de compostos orgânicos; (vi) reacção

com ácidos; (vii) polarização por diferentes tipos de cátions poli (hidróxi metálicos); (viii) polimerização interlamelar ou intrapartícula e interparticular; (ix) desidroxilação e calcinação; (x) delaminação e reagregação de minerais argilosos esmectíticos; e (xi) tratamentos físicos tais como liofilização, ultrassom e plasma. Uma das abordagens mais exploradas recentemente é a troca iônica com cátions orgânicos, gerando as chamadas “argilas organomodificadas ou, alternativamente, organo-argilas”. Algumas das aplicações mais importantes de argilas organofílicas incluem seu uso em tecnologia de nanocompósitos poliméricos; como adsorventes de poluentes orgânicos no solo; e na tecnologia de tratamento de efluentes (Carrado, 2000; De Paiva et al., 2008).

### 2.2.3. Argilas organofílicas

A camada superficial da argila é modificada através de uma reação de troca iônica com iões orgânicos, como surfactantes catiónicos. A reação pode ocorrer via método a seco ou a húmido. O método a húmido, no entanto, envolvendo o contacto de uma dispersão aquosa diluída de silicatos em camadas com soluções de sais de amónio parece ser o melhor para a preparação de argilas orgânicas (Breakwell et al, 1995; Bergaya et Lagaly, 2006). O processo de tal substituição é chamado de intercalação. Uma reação de troca iônica típica é ilustrada esquematicamente na Figura 8.



**Figura 8:** Esquema de introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila (Martins, 2007).

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amónio de cadeias longas. Os sais quaternários de amónio constituem uma ampla categoria de compostos químicos, geralmente possuindo um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa, com 12 a 20 átomos de carbono, em média, ligados directamente ao átomo de nitrogénio onde está localizada a parte polar da molécula. Esses sais representam o estado final na alquilação das aminas nitrogenadas, onde quatro grupos orgânicos são ligados covalentemente ao átomo de nitrogénio e a carga positiva desse átomo é neutralizada por um anião, geralmente um halogénio.

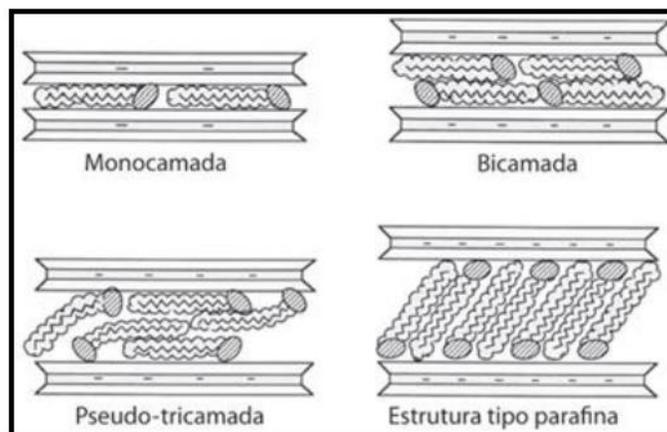
Surfactantes catiónicos são formados por moléculas anfílicas, cujas estruturas moleculares se caracterizam por apresentar pelo menos duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) que tem afinidade por água e outra hidrofóbica (não polar) que tem afinidade por ácidos graxos, moléculas de ácido (Coelho, 2008). Exemplos de alguns surfactantes incluem: sulfato de dodecil sódio, brometo de cetiltrimetil amónio, cloreto de alquil dimetil benzil amónio, N-alquil-N, N-dimetil- $\beta$ -propionato de amónio, tetrametilamónio, tetraetilamónio e trimetilfenilamónio.

### **2.2.3.1. Impactos negativos dos surfactantes**

A ampla utilização de surfactantes bem como as consequências de sua inadequada disposição no meio ambiente tem proporcionado aumento da preocupação mundial. Cserhádi (2002) descreveu sobre a bioactividade e impactos ambientais dos surfactantes aniónicos, afirmando que os mesmos podem se ligar a macromoléculas como amido, proteínas e peptídeos, modificando sua estrutura e podendo causar mudança nas suas propriedades biológicas. As modificações estruturais podem originar produtos tóxicos letais aos humanos, devendo igualmente provocar irritações nos olhos e na pele. Além disto, estes compostos sob determinadas concentrações podem inibir a respiração dos microrganismos, a acção das enzimas a nitrificação e a mineralização, impossibilitando a completa biodegradação dos efluentes (Bonfim, 2006).

### 2.2.3.2. Estrutura das argilas organofílicas

Dependendo da carga lamelar (densidade dos catiões interlamelares) da argila e do comprimento da cadeia do ião orgânico, diferentes arranjos das moléculas orgânicas entre as camadas podem ser formados como mostrado na Figura 9.



**Figura 9:** Agregação da cadeia alquílica nas galerias da argila (Silva, 2010).

A geometria da superfície e o grau de troca também podem influenciar. Os iões orgânicos podem ter orientação paralela à superfície das camadas do silicato como mono ou bicamada, ou, dependendo da densidade do empacotamento e do comprimento da cadeia os iões podem ficar em posições pseudo-tricamadas ou ainda ficar inclinados formando uma estrutura parafínica, podendo ser mono ou bicamada (Paiva et al., 2008).

As argilas organofílicas são utilizadas em um amplo campo de aplicações industriais; na indústria do petróleo, na fundição de metais, como lubrificantes, nas indústrias de tintas, adesivos, cosméticos, plásticos, insecticidas, produtos farmacêuticos, produtos veterinários, fertilizantes, como adsorventes (na clarificação de óleos vegetais), catálise e como meio de adsorção para aplicações ambientais. Devido às afinidades por compostos orgânicos as bentonites organofílicas estão sendo largamente estudadas para utilização como adsorvente na retenção de resíduos nocivos, tais como os resíduos industriais e os contaminantes sólidos, no tratamento de águas contaminadas, sendo indicadas também para revestimentos de reservatórios de disposição de

resíduos, tratamentos de efluentes, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (Alther, 1995).

### **2.2.3. Técnicas de caracterização de argilas e argilas organofílicas**

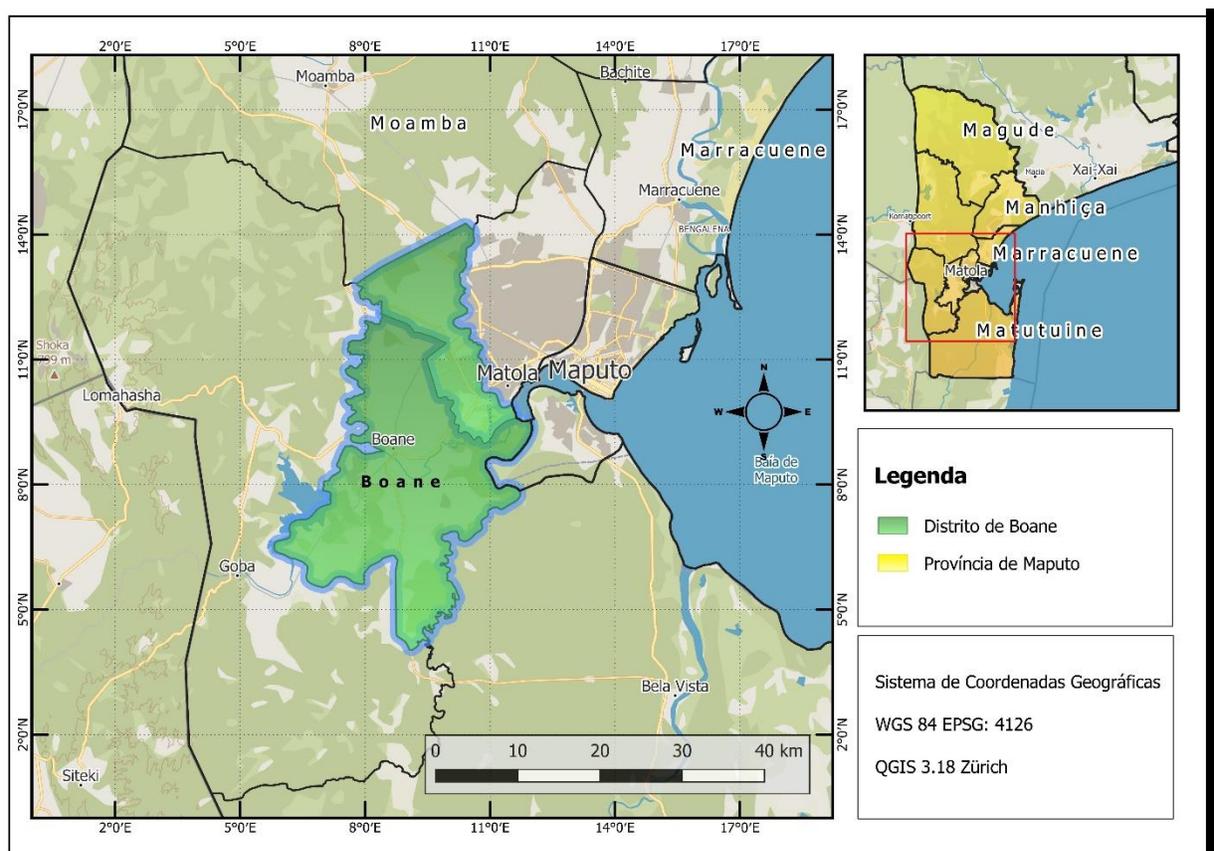
A primeira informação obtida de uma amostra de argila bruta ou sintética é um padrão de difracção de raios-X (XRD) e fluorescência de raios-X (XRF). A partir dessas duas técnicas obtém-se informações sobre a mineralogia e a composição química da argila. No caso específico das amostras organomodificadas, a técnica de difracção de raios-X permite monitorar a intercalação efectiva de sais quaternário de amónio entre as camadas da argila, observando o aumento do espaçamento basal  $d_{001}$ . O aumento no espaçamento basal é muitas vezes uma indicação de que as moléculas orgânicas foram incorporadas nas camadas intermediárias durante a cristalização da argila. O espaçamento basal das argilas naturais varia de valores que geralmente estão entre 1.2 e 1.6 nm. O espaçamento basal das amostras organomodificadas pode variar entre 2.0 e 4.0 nm. No entanto, para confirmar a suposição baseada no espaçamento basal, são necessárias evidências mais directas de captação orgânica. Isso pode ser feito por análise termogravimétrica (TGA) e infravermelho com transformador de Fourier (FTIR). Os resultados de FTIR revelam as variações de frequência e deformações angulares dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  dos sais orgânicos (surfactantes) em função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura. Análises termogravimétricas são usados para estudar a estabilidade térmica ou comportamento da argila natural e seus híbridos modificados. Como a perda de massa entre 200 e 600 °C é muito baixa para a argila inorgânica, quaisquer picos num gráfico derivado dessa região são indicativos da presença de compostos orgânicos (Carrado, 2000; Ray & Okamoto, 2003; Vaia et al, 1994; Breakwell et al, 1995). A morfologia de argilas naturais e organomodificadas pode ser avaliada usando microscopia electrónica de varredura (SEM) e microscopia electrónica de transmissão (TEM).

## CAPÍTULO III

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

A amostra bruta da bentonite Ca, de cor amarela, foi obtida em Boane, Província de Maputo, Moçambique e gentilmente fornecida pela Empresa Minerais Industriais de Moçambique Lda (Mimoc).



**Figura 10:** Local da amostragem: Distrito de Boane.

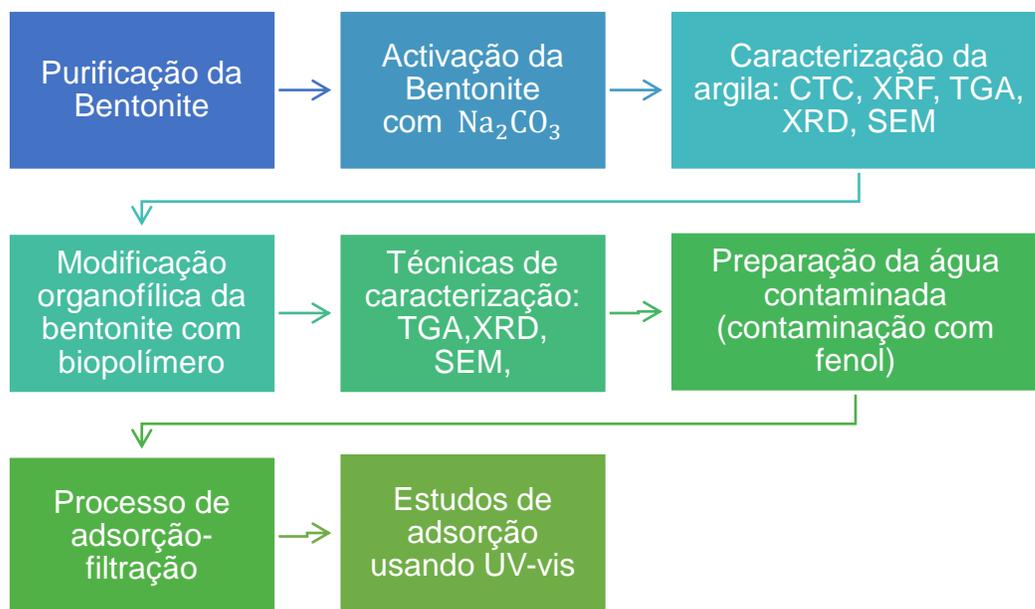
Azul de metileno, ácido acético (glacial) e carbonato de sódio foram obtidos da Tecnoaguas-Moçambique e usados como recebidos. O polímero biodegradável usado como modificador orgânico (Euremelt 2140) foi gentilmente cedido pela Universidade de Pretória, África do Sul. A seguir listam-se todos os materiais, reagentes e equipamentos usados na realização do trabalho.

**Tabela 1:** Materiais, reagentes e equipamentos/instrumentos.

<b>Materiais</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Equipamentos/instrumentos</b>
Béqueres	Água destilada	Agitador magnético com placa de aquecimento
Provetas	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Microscópio electrónico de varredura
Buretas	Ácido acético (glacial)	Instrumento de Difraccção de Raios-X
Erlenmeyer	Azul de Metileno	Instrumento de Fluorescência de Raios-X
Espátula	$\text{H}_2\text{SO}_4$	pH-metro
Almoforiz	Fenol	Estufa
Papel de filtro		Centrifugadora
Balão volumétrico		Balança analítica
Crivos		
Argila		
Poliamida		

### 3.2. Métodos

O fluxograma ilustrado na Figura 11 descreve de forma simplificada a rota usada na preparação das argilas organofílicas e posterior aplicação no tratamento de água contaminada.



**Figura 11:** Diagrama de blocos das etapas das actividades realizadas.

### 3.2.1. Beneficiamento da matéria-prima

O beneficiamento da argila bentonítica de Boane foi efectuada em 2 etapas. A primeira teve como finalidade reduzir o quanto possível os materiais acessórios, isto é, minerais não argilosos e insolúveis, pois estes reduzem a capacidade de inchamento da bentonite. A remoção dessas impurezas é feita, então, com o intuito de enriquecer a bentonite no mineral de interesse, a MMT.

A peneiração a seco e a húmido são os métodos tradicionais mais conhecidos para a purificação de argilas. No entanto, o peneiramento a húmido combinado com processos de sedimentação é o mais recomendado. De acordo com Magzoub et al. (2019), no processo de peneiramento a húmido com malha de 75  $\mu\text{m}$  nº 200, suspensões coloidais estáveis são formadas quando a bentonite é dispersa na água na razão de 1:5 em peso por 24 h. A sedimentação dispersa as partículas e permite que a argila pura seja facilmente separada. Quaisquer impurezas de areia ou quartzo não serão suspensas e se estabelecerão rapidamente durante este processo. A peneiração a húmido evita a moagem das impurezas em um pó fino que pode passar durante a peneiração a seco. Usando peneiramento a húmido e a sedimentação, maior

quantidade da bentonite pura pode ser recuperada em comparação com o peneiramento a seco. Assim, aproveitando dos benefícios descritos acima, no presente trabalho a amostra bruta de bentonite foi purificada usando a peneiração a húmido nas condições acima referidas.

Pelos pressupostos teóricos acima descritos, coloca-se em suspensão a bentonite em um béquer com água de modo a obter uma concentração mássica de sólidos de 10%. Manualmente vai-se desagregando a bentonite até que se forma uma suspensão homogênea. Depois de desagregada, a suspensão é deixada em repouso por um período de 2 a 6 h (Elhag, 2014). Nesse período uma fração dos minerais acessórios sedimenta; a seguir a suspensão sobrenadante é decantada do béquer e segue para um segundo estágio de sedimentação por 24 h. Passado este tempo, as partículas sedimentadas passam por um processo de peneiração a húmido num crivo de 200 mesh (75  $\mu\text{m}$ ) e posteriormente secas numa estufa a 60 °C por 48h. Depois de seca, a bentonite é moída com recurso a um almofariz laboratorial de modo a ter um diâmetro menor que 75  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.2. Activação sódica da bentonite**

Depois de removidas as impurezas da bentonite, o beneficiamento continuou com a activação da bentonite com carbonato de sódio, de forma a melhorar as suas propriedades tais como a capacidade de inchamento, reológicas, CTC entre outras. O procedimento usado para este processo é o descrito por Magzoub et al. (2019).

O processo foi realizado termoquimicamente. Uma quantidade de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi adicionada à água destilada e a mistura foi então agitada usando um misturador de alta velocidade por 10 minutos. A argila e a suspensão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram depois misturadas num frasco de 500 mL. O processo de activação foi realizado em três tempos diferentes (2, 3 e 4 h) em três temperaturas diferentes (25, 45 e 65 °C) e em três diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2, 4 e 6% em peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Na activação sódica espera-se que cerca de 2.5% da água evapore no final do processo de agitação térmica. Para compensar a perda de água e manter a mesma concentração de bentonite na suspensão, foi adicionada água destilada à mistura (Magzoub et al., 2019). Após completar o processo de activação, a suspensão foi filtrada e lavada com

água destilada abundante para obter a torta de bentonite relativamente livre de excesso de iões  $\text{Ca}^{2+}$ . As amostras modificadas com sódio foram então secas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  numa estufa por 24 h. Finalmente, as amostras secas de bentonite foram reduzidas a pó com um tamanho de partícula agregado de  $<75\text{ }\mu\text{m}$ . A amostra de argila com melhor desempenho (com maior CTC), avaliada por meio de determinações de CTC, foi escolhida para a etapa de organomodificação. No caso específico, a amostra que apresentou maior CTC foi aquela activada na concentração de 2% w/w de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , na temperatura de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e no tempo de 3 h. O processo de activação sódica está ilustrado na Figura 12.



**Figura 12:** Activação da bentonite amarela com carbonato de sódio.

### **3.2.3. Formulação de argilas organofílicas à base de poliamida**

Depois do processo de activação a amostra com maior desempenho (maior valor da CTC) foi levada para o cesso de organomodificação através do contacto da suspensão da bentonite com uma solução do polímero. A poliamida de ácido graxo foi usada como modificador da superfície da argila. O procedimento típico de preparação das argilas organofílicas à base de poliamidas foi o seguinte (vide secção 1.2): uma quantidade específica do polímero foi primeiro dissolvida no ácido acético glacial (100%), correspondendo a 10% em peso da solução polimérica. De seguida, num recipiente de vidro de 500 mL, a argila foi dispersa em ácido acético a um teor de sólidos de 5% em

peso. Uma quantidade predeterminada da dispersão resultante foi agitada à temperatura ambiente usando um misturador de alta velocidade por 5 min. Em seguida, a solução polimérica de poliamida (10% em peso) foi adicionada gota a gota durante 5 min enquanto se agitava a mistura. Após este tempo, o processo de mistura continuou por mais 10 minutos. Adicionou-se água destilada à mistura para soltar a argila. Após completar o processo de mistura, grande quantidade de água destilada foi adicionada à mistura por 2 dias a fim de eliminar o ácido acético. A água foi substituída por água fresca numa base diária. A argila organofílica foi separada da solução por decantação. Seguindo estes passos amostras de argila organomodificadas de 2.5, 5.0 e 7.5 %w/w de poliamida foram geradas. As amostras assim produzidas foram secas em estufa a 60 °C por 24 h e, em seguida, coletados para novos ensaios e análises.

### **3.3. Técnicas de caracterização de argilas**

A composição elementar foi determinada usando espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF). A análise elementar principal foi executada em grânulos fundidos usando um espectrômetro de fluorescência de raios X ARL9400XP + (XRF). As amostras foram moídas em um pote de moagem de carboneto de tungstênio para atingir tamanhos de partículas <75 µm e secas a 100°C e torradas a 1000°C para determinar os valores de perda ao fogo (PF). Em seguida, 1 g de amostra foi misturado com 6 g de fluxo de tetraborato de lítio e fundido a 1050 ° C para fazer um grânulo de vidro fundido estável. O Thermo Fisher ARL Perform'X Sequential XRF com software OXSAS foi usado para as análises. A análise de difração de raios-X (XRD) foi realizada em um difratômetro de pó PANalyticalX'Pert Pro com um detector X'Celerator e fendas de recepção fixas e de divergência variável com radiação Co-K $\alpha$  filtrada com Fe ( $\lambda = 1,789\text{\AA}$ ). A mineralogia foi determinada selecionando o padrão de melhor ajuste do banco de dados ICSD para o padrão de difração medido, usando o software X'Pert High Score Plus. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um instrumento Perkin Elmer Pyris 4000TGA usando o método dinâmico. Cerca de 15 mg da amostra foram colocados em recipientes de alumina abertos de 150 µL. A temperatura foi escaneada de 25 a 950°C a uma taxa de 10°C/min com fluxo de ar a uma taxa de 50 mL/min. Um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Zeiss Ultra 55

FESEM foi usado para estudar a morfologia das amostras de argila a 1 kV. As amostras de argila foram revestidas com carbono antes da análise.

### 3.4. Determinação da capacidade de troca catiónica (CTC) e razão Na/Ca

A CTC das amostras de bentonite natural e a activada por sódio foi determinada por pelo Teste de Azul de Metileno (Método de Teste Padrão para Índice de Azul de Metileno de Argila-ANSI/ASTM C 837-76). A razão Na/Ca das bentonites brutas (peneirada a seco e a húmido) e das amostras activadas foram determinadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) realizada num microscopio electrónica de varredura (SEM-EDS, Jeol Instruments). O Teste de Azul de Metileno realiza-se respeitando as seguintes etapas:

- Preparação de uma dispersão de 2 g da bentonite (previamente seca) em 300 g de água destilada;
- Ajuste do pH da suspensão de argila com ácido sulfúrico 0.1N até a obtenção de valores na faixa de 2.5 a 3.8;
- Após estabelecido o pH, a suspensão é mantida em agitação e é feita a adição de 5 mL de uma solução de azul-de-metileno 0.01N em intervalos de 2 minutos;
- Antes de cada adição com azul-de-metileno, uma pequena alíquota da mistura é retirada e disposta sobre um papel-filtro, onde se encontra o registo do volume correspondente. O procedimento é repetido até que se observe a formação de uma auréola azul clara ao redor da gota, de contorno bem definido e diâmetro constante em pelo menos três medições consecutivas, caracterizando que o ponto final foi atingido (vide Figure 13).

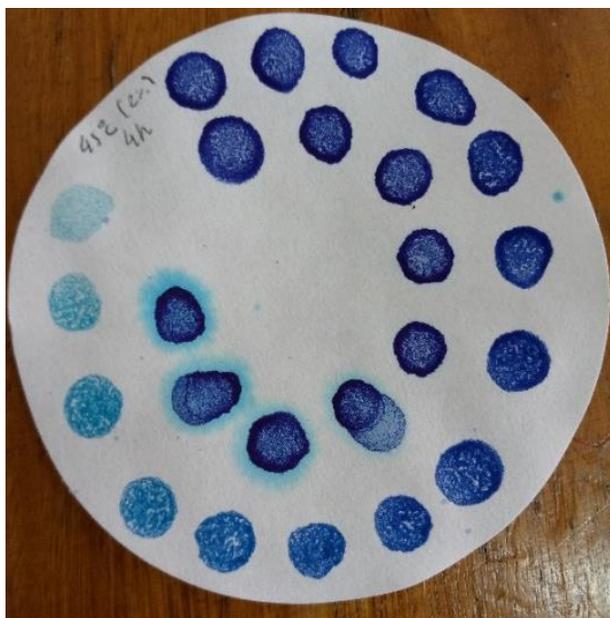
A CTC da amostra é calculada pela seguinte fórmula:

$$CTC[\text{meq}/100\text{g}] = \frac{V}{m} \quad (1)$$

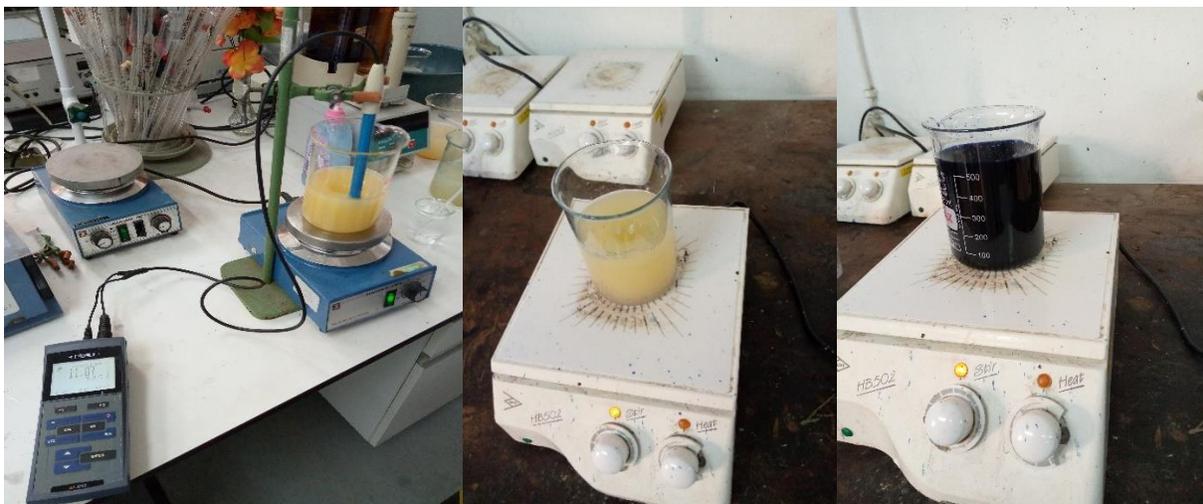
Em que:

CTC [meq/100g] = Capacidade de Troca Catiónica;

- V [mL] = Volume da solução de azul-de-metileno adicionada até o ponto final;
- m [g] = Massa da argila utilizada.



**Figura 13:** Ilustração da determinação da CTC.



**Figura 14:** Ensaio de CTC com adsorção de azul de metileno.

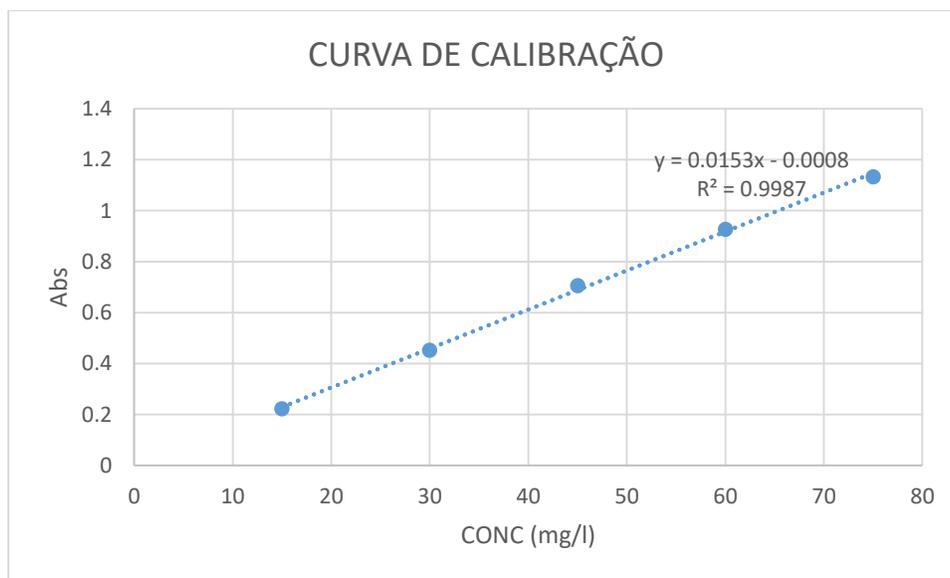
### 3.5. Tratamento de águas residuais (avaliação do desempenho das argilas)

O efluente utilizado no presente estudo foi água contaminada com fenol. A água foi produzida em laboratório de acordo com Tabana et al (2020). O primeiro conjunto de testes de adsorção de fenol comparou as eficiências de adsorção da argila pura e das argilas organofílicas. Nestes testes, 100 mL de efluente simulado contendo 40 mg/L de fenol foram colocados em contacto com 10 g/L de argila em um béquer de vidro de 250

mL. A suspensão resultante foi agitada continuamente por 24 h para permitir a máxima adsorção. As suspensões resultantes foram então centrifugadas a uma velocidade de 4,000 rpm por 20 min. O concentrado foi ainda polido por filtração através de um filtro milipore de 0.45 µm. Os sólidos remanescentes da centrifugação foram secos em estufa a 60 °C por 24 h, após o que foram moídos e levados para análise posterior (determinação de fenol).

### 3.5.1. Estudos de adsorção de água (determinação da concentração de fenol)

Os estudos de adsorção de fenol foram levados a cabo usando o Espectrofotómetro UV-vis 6850 JENWAY a 268 nm de comprimento. A curva de calibração usando uma solução de fenol com concentrações variando de 15 e 75 mg/L foi usada na quantificação do fenol após o processo de adsorção, conforme mostrado na Figura 15.



**Figura 15:** Curva de Calibração de Fenol.

A eficiência da adsorção em termos de percentagens de fenol ( $R$ ) foi determinada usando a equação (2). Onde  $C_o$ ,  $C_t$  e  $C_e$  (mg/l) representam a concentração inicial do fenol, concentração a um determinado tempo e a concentração de equilíbrio, respectivamente.

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) \times 100 \quad (2)$$

O efeito da concentração do poluente foi determinado pela variação do fenol em diversas concentrações. A carga óptima de argila foi mantida a 1 g das 2.5, 5 e 7.5% organomodificadas, a activada com maior CTC (2% w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  45°C) e a bentonite natural. A característica mais importante de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser acumulada ou que possa ser retida de sua superfície. O usual é descrever esta acumulação expressando a quantidade da substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ) função da concentração do adsorvato ( $C_e$ ) em solução (Lehlogonolo et al, 2020).

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Análise Química de Fluorescência de Raios-X (XRF)

Os resultados da análise química da bentonite natural amarela são apresentados na Tabela 2.

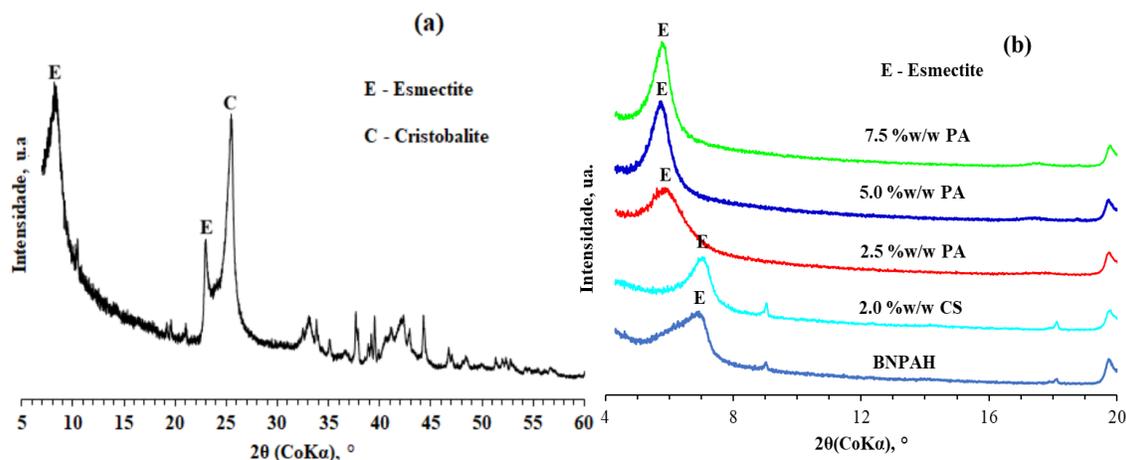
**Tabela 2:** Composição química da bentonite amarela natural.

Fracção	Composição, %w/w										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F
< 200 mesh	68.7	9.74	2.32	0.35	0.24	0.76	2.05	0.01	0.12	0.01	15.42

A bentonite natural amarela de Boane apresenta uma composição química característica de uma argila naturalmente cálcica devido ao seu baixo teor de óxido de sódio presente na amostra. O alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>) pode indicar a presença de grandes quantidades de cristobalite (sílica livre) presente na amostra (Muchangos, 2000). Em relação a percentagem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percebe-se que a bentonite natural é pouco aluminosa, não sendo considerada material refratorio e assim como o SiO<sub>2</sub> seja proveniente das camadas do argilomineral esmectíticos ou dos minerais acessórios. Quanto ao teor de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da bentonite natural, o valor apresentado é ligeiramente alto em comparação aos demais à excepção da sílica e alumina, facto já esperado devido à coloração amarela da amostra e estes são originários da camada octaédrica presente no mineral argiloso ou de minerais acessórios. O alto valor de perda ao fogo é referente às moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar e às hidroxilas presentes no argilomineral. Também pode estar relacionado ao elevado teor de sílica livre e à quantidade de matéria orgânica. Os teores de magnésio (MgO) e de cálcio (CaO) são originários dos carbonatos de cálcio ou de magnésio presentes na amostra analisada e nos catiões presentes na estrutura do mineral esmectítico para o balanceamento de cargas, os catiões trocáveis.

## 4.2. Difracção de raios-X (XRD)

A Figura 16 (a) apresenta os padrões de DRX da bentonite amarela bruta peneirada a húmido, mostrando apenas as fases mais abundantes, esmectita (E) e cristobalite (C) e os picos mais salientes.



**Figura 16:** Padrões de difracção de raios-X da (a) argila natural (BNPAH) e das (b) modificadas com sódio-CS e polímero nas concentrações de 2.5, 5.0 e 7.5 %w/w.

A principal reflexão da fase esmectítica  $d_{001}$  foi encontrada em 14.6Å para a amostra bruta, valor que está de acordo com o valor teórico das esmectitas saturadas de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este espaçamento entre camadas sugere caracterizar esta esmectita como aquela que possui uma mistura de catiões trocáveis monovalentes/divalentes (Inglethorpe et al., 1993). Segundo estes autores, o espaçamento basal  $d_{001}$  de esmectitas com uma mistura de catiões trocáveis monovalentes/divalentes está entre 15.4 e 12.6Å. Para a amostra selecionada activada com sódio (2.0 %w/w de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o pico principal da esmectite foi encontrado em cerca de 14.1Å. Isso implica que, apesar da introdução de iões de  $\text{Na}^+$ , a argila permanece com uma mistura de catiões trocáveis monovalentes/divalentes. O pico de esmectita das amostras modificadas com polímero se deslocou para a esquerda à medida que a organomodificação é realizada, indicando que a distância basal aumenta com a introdução das moléculas de polímero. Quando as moléculas de polímero são incorporadas à argila, sua distância basal aumenta de 14,1Å para cerca de 18.4Å. No entanto, a partir da figura pode-se concluir que a variação da concentração de polímero de 2.5 a 7.5 w/w% de polímero parece não ter influência no espaçamento  $d$ , sugerindo que nesta fase qualquer quantidade adicional

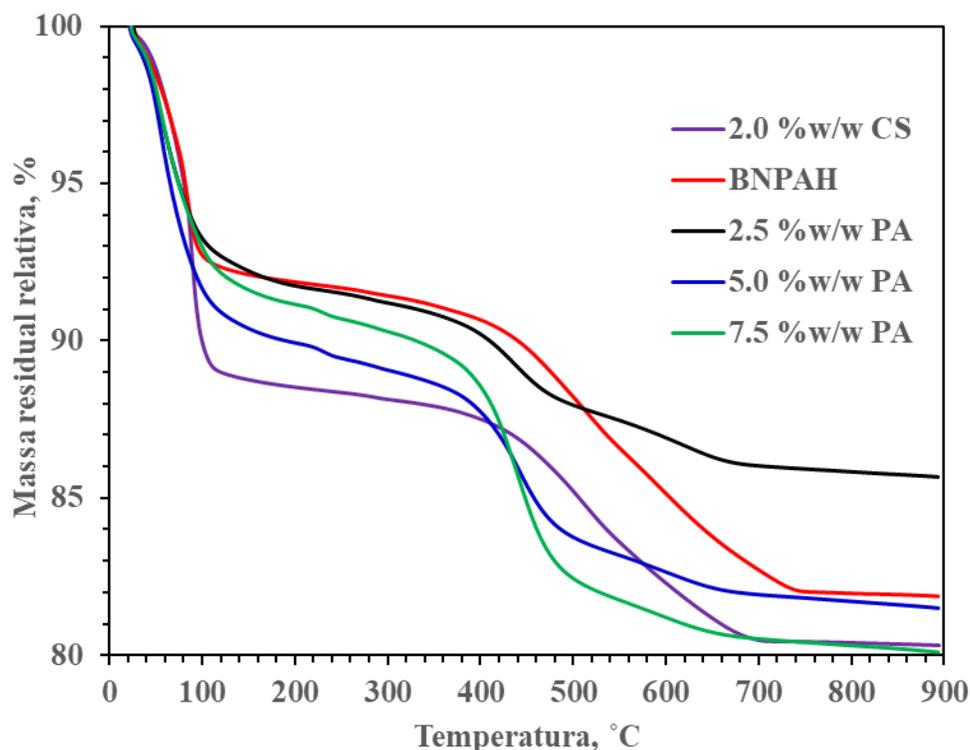
do polímero é simplesmente adsorvida na superfície das partículas da argila. O aumento do espaçamento entre as camadas da amostra de bentonite orgânica modificada sugere que o tratamento de modificação orgânica criou uma maior desordem das partículas de argila quando comparado ao puro de bentonite natural (Macheca, 2016).

### **4.3. Análises Termogravimétricas (TGA)**

As curvas de TGA da amostra da bentonite natural peneirada a húmido (NBPAH), a amostra selecionada activada por sódio (2% w/w de  $Na_2CO_3$ ) e os híbridos modificados por polímero em diferentes concentrações de polímero são mostradas na Figura 17. A perda de massa prosseguiu passo a passo em toda a faixa de temperatura analisada. Todas as amostras exibiram uma intensa perda de massa em torno de 120 °C, indicando a perda de água adsorvida, característica das argilas esmectíticas. No entanto, para a mesma temperatura (120 °C), a argila modificada com sódio perdeu mais massa do que as argilas naturais e modificadas com polímeros. Isso era esperado, uma vez que as bentonites sódicas absorvem mais água do que as de cálcio.

A perda de massa no intervalo entre 100 °C e cerca de 450 °C em ambas as amostras é devido à libertação da água entre as camadas e à libertação de alguma água livre restante. No entanto, o processo de organomodificação (principalmente nas amostras de 5.0 e 7.5 %w/w do polímero) parece ter reduzido a quantidade dessas duas formas de água. A presença ocasional de materiais orgânicos inerentes à argila também pode ser liberada nesta faixa de temperatura. Na faixa entre 450°C e 750°C também houve perda de massa que pode estar associada à desidroxilação dos aluminossilicatos. A perda de massa observada acima de 700 °C pode estar relacionada com a destruição da rede cristalina (formação de novas fases cristalinas da argila). No entanto, nas duas faixas de temperatura indicadas acima, com excepção da argila modificada com sódio (CS), as amostras da bentonite organomodificadas com 5.0 e 7.5 %w/w do polímero apresentaram maior perda de massa quando comparada à argila natural (BNPAH). Este comportamento pode ser atribuído à decomposição térmica da poliamida usado como organomodificador da argila bentonítica. A perda de massa mais pronunciada da

argila modificada com sódio (CS) quando comparada com a amostra modificada com a argila natural (BNPAH) pode estar relacionada com a presença de outras espécies de carbonatos (minerais de carbonato), como dihidrato de hidrogenocarbonato trissódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

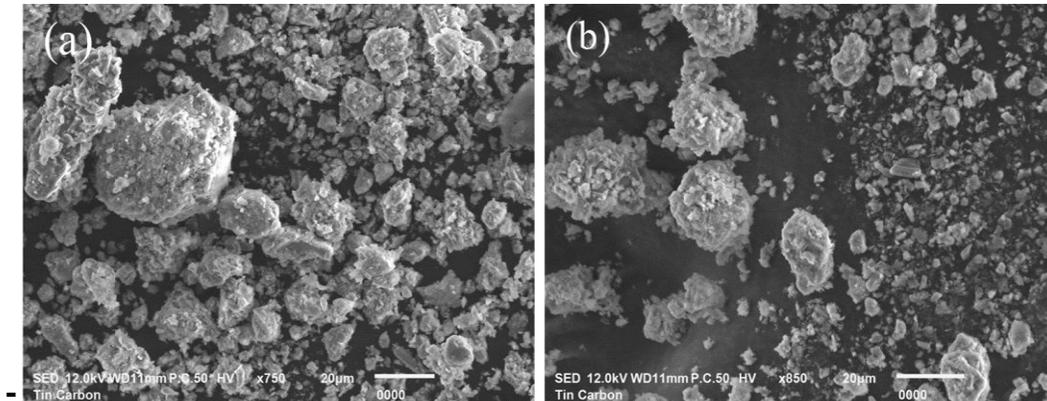


**Figura 17:** Curvas da análise termogravimétrica para BNPAH (a), 2 %w/w CS (b), 2.5 %w/w PA (c), 5.0 %w/w PA (d) e 7.5 %w/w PA (e).

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

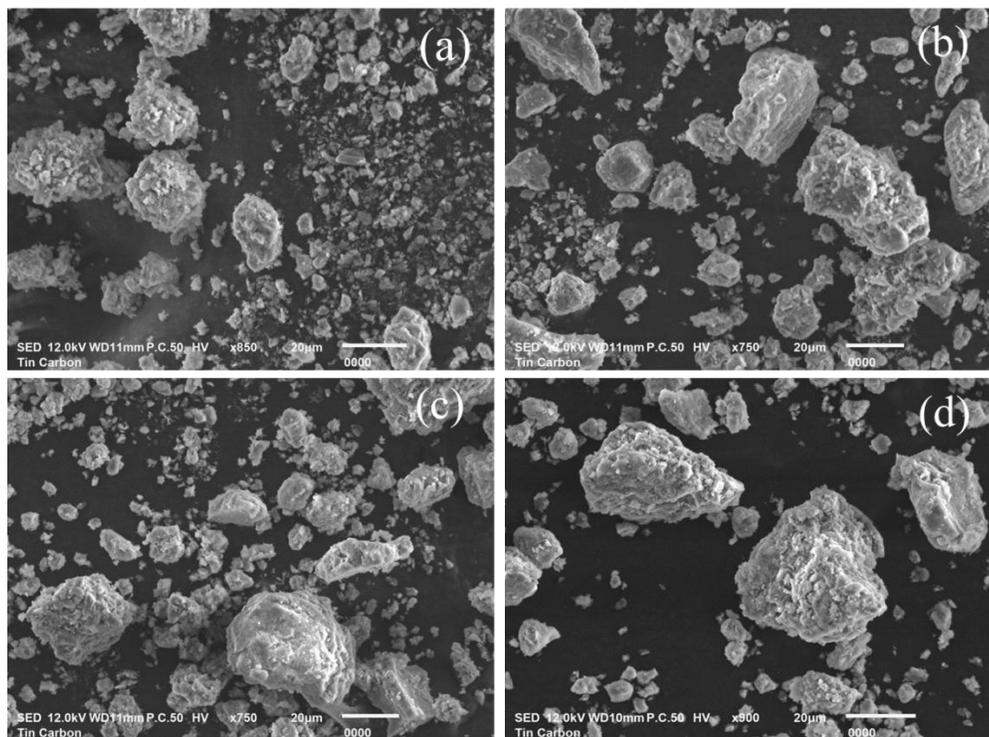
As micrografias da bentonite amarela natural peneiradas a seco e a húmido estão apresentadas na Figura 18 (a) e (b), respectivamente. As duas amostras apresentam morfologias similares e tamanhos de partículas com alta irregularidade. As amostras apresentaram algumas bordas pseudo-hexagonais cristalinas e partículas micro-arredondadas semi-arredondadas na superfície das partículas do mineral argiloso. No entanto, as pilhas da amostra peneirada a seco apareceram significativamente maiores do que as da amostra peneirada a húmido, atingindo um tamanho de partícula entre 20 e aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Na amostra peneirada a húmido as partículas apareceram muito mais soltas e com tamanho menor do que as da amostra peneirada a seco. A

maioria das partículas são muito menores do que 5 µm de tamanho. Isso era esperado, pois o processo de peneiramento a húmido dispersa as partículas de argila e permite que a argila pura seja facilmente separada (Magzoub et al., 2020).



**Figura 18:** Micrografias da bentonite natural peneirada a seco (a) e peneirada a húmido (b) a 20 µm.

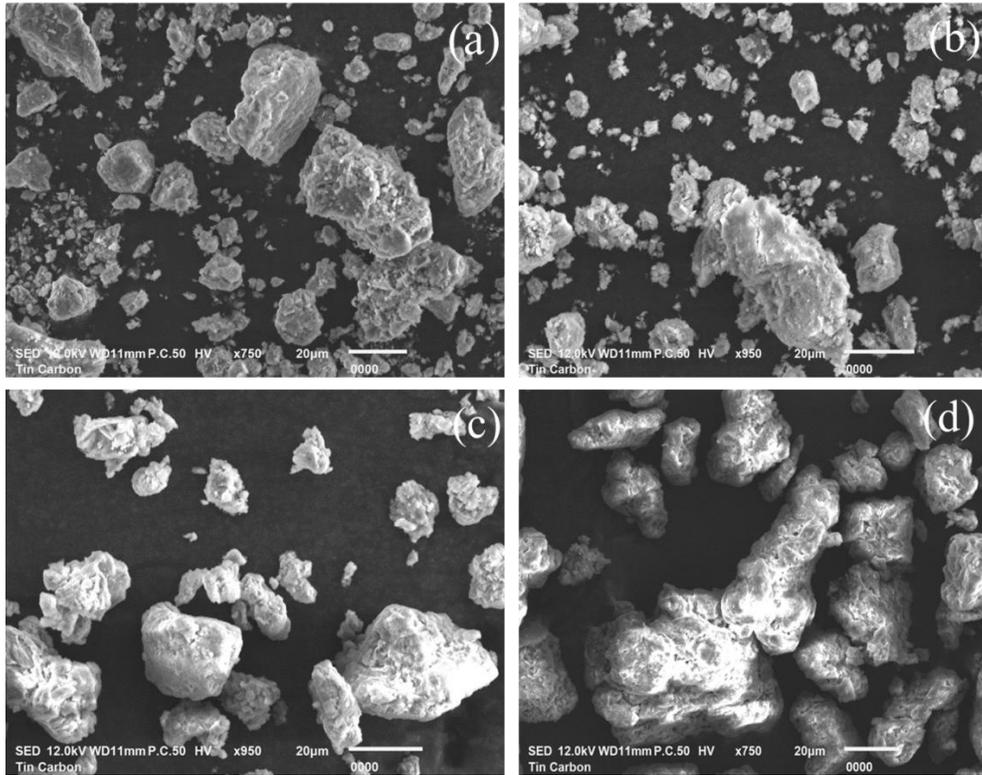
As micrografias da bentonite peneirada a húmido (a) e amostras activadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 2 %w/w (b), 4 %w/w (c) e 6 %w/w (d) são mostradas na Figura 19.



**Figura 19:** Micrografias da bentonite natural peneirada a húmido (a), 2 %w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (b), 4 %w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (c) e 6 %w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (d) a 20 µm.

Como pode ser visto na figura 19, nas três amostras tratadas as partículas de argila apareceram muito mais soltas e macias do que as da amostra peneirada a húmido. No entanto, as partículas tornaram-se maiores em tamanho, cenário que não surpreende, pois, o processo de tratamento da bentonite na presença de  $Na_2CO_3$  leva a um aumento no tamanho das partículas devido ao seu inchamento (Magzoub et al., 2020).

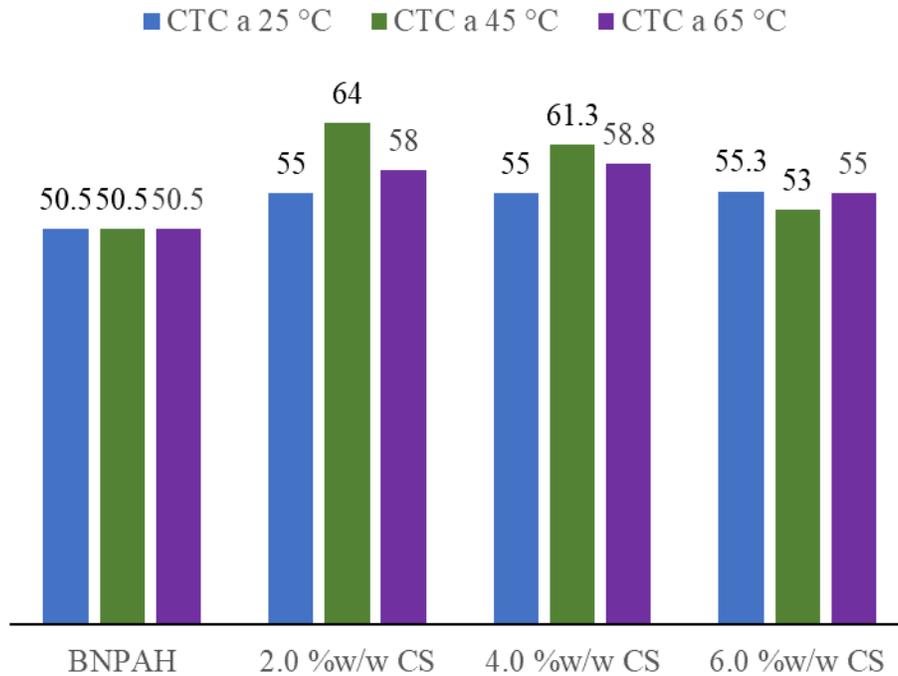
As micrografias das amostras da bentonite activada a 2 %w/w de  $Na_2CO_3$  (a) e amostras modificadas com a poliamida nas concentrações a 2.5 %w/w (b), 5.0 %w/w (c) e 7.5 %w/w são apresentadas na Figura 20. A partir das micrografias fica claro que os agregados das amostras organomodificadas apareceram significativamente maiores e são mais enrugados do que a da bentonite bruta (BNPAH) e as activadas com sódio. O tamanho de partícula tende a aumentar com o aumento da concentração de polímero. Isso confirma o carácter hidrofóbico das argilas. As partículas de argila organofílica tendem a se juntar mais facilmente do que as de argila natural, pois as cadeias poliméricas compensam a carga negativa e, assim, eliminam as forças electrostáticas repulsivas entre as camadas da argila (Praus et al., 2006).



**Figura 20:** Micrografias da bentonite activada com 2 %w/w de  $Na_2CO_3$  (a) e das argilas modificadas com polímero nas concentrações de 2.5 %w/w (b), 5.0 %w/w (c) e 7.5 %w/w (d).

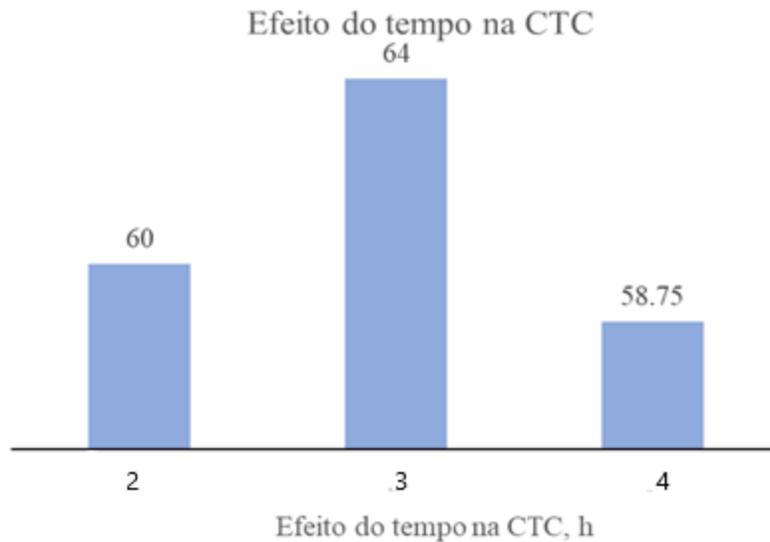
#### **4.5. Determinação da capacidade de troca catiónica (CTC)**

Os resultados da CTC determinados pelo Teste do Azul de Metileno mostraram uma boa resposta da argila ao processo de tratamento térmico na presença de  $Na_2CO_3$  conforme mostrado nas Figuras 21 e 22. Como pode ser visto na Figura 21, a bentonite peneirada a húmido exibiu uma CTC de cerca de 50.5 meq/100 g da argila. Após o processo de activação a CTC aumentou de 50.5 até 64 meq/100 g da argila conforme a concentração de  $Na_2CO_3$  variou de 2 a 6 %w/w, indicando que a amostra Ca-Bentonite foi efectivamente transformada em Na-Bentonite.



**Figura 21:** Influência da temperatura e da concentração na activação da bentonite com tempo (3h).

O resultado de 50 meq/100g de argila para a CTC da bentonite natural é um valor considerado bom, visto que a CTC das argilas bentoníticas naturais é bastante variável, podendo ocorrer entre 40 e 150meq/100g de argila (Inglethorpe et al., 1993). Porém, costuma ser maior que 80meq/100g quando a argila é composta exclusivamente por argilominerais montmoriloníticos o que nos leva a concluir que existem vários minerais argilosos para além da MMT.



**Figura 22:** Efeito do tempo na CTC em um teor fixo de carbonato de sódio (2% em peso) e temperatura (45 °C).

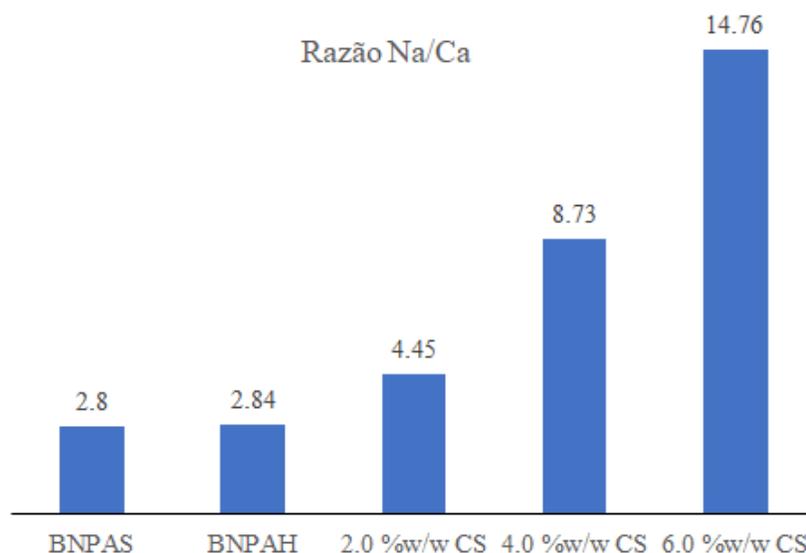
O estudo confirmou que o processo de activação do sódio, além de ser dependente da concentração de sódio, também é dependente da temperatura e do tempo, conforme mostrado nas Figuras 21 e 22. Isso está de acordo com Magzoub e colaboradores (2019). Os resultados mostram que altos valores de CTC (cerca de 64 meq/100 g) podem ser obtidos em concentrações de sódio de 2 ou 4 %w/w, em temperaturas de 45°C e com tempo de agitação de 3 ou 4 horas. No entanto, num contexto económico e para efeitos de optimização, onde o objectivo é maximizar a CTC economizando recursos como energia, a melhor opção seria obter uma resposta mais alta (64) usando 2 %w/w de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 45 °C e 3 h.

#### 4.5. Determinação da razão Na/Ca

Dependendo da concentração destes elementos, eles têm influência na CTC das argilas. Os resultados da relação entre o sódio e o cálcio nas amostras da bentonite natural peneirada a seco e a húmido e as activadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a diferentes concentrações estão apresentadas na Figura 23.

A troca iónica bem-sucedida de iões de  $\text{Ca}^{2+}$  com iões de  $\text{Na}^+$  foi confirmada pelos resultados da razão Na/Ca determinada usando Espectroscopia de Raios-X de

Dispersão de Energia (Figura 23). A partir da figura pode-se observar que a razão Na/Ca das amostras de bentonite peneirada a seco e a peneirada a húmido está na faixa de 2.80 a 2.84. Essa razão aumentou de 2.80 para 14.76 conforme a concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  variou de 2 a 6 %w/w, semelhante às observações anteriores (Magzoub et al., 2020; Singh & Sharma, 1991).

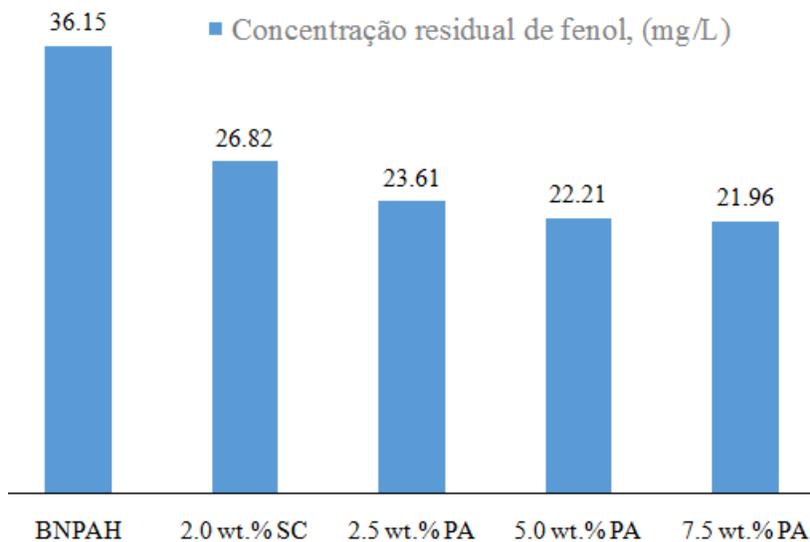


**Figura 23:** Razão Na/Ca da argila natural (BNPAS e BNPAH) e das amostras activadas com sódio.

#### 4.6. Estudos de Adsorção

A Figura 24 mostra a extensão da adsorção de fenol para várias argilas e concentrações. A partir da figura fica claro que o tratamento de efluentes com BNPAH e as amostras modificadas levaram a uma redução significativa na concentração de fenol para menos da metade da concentração inicial (40 mg/L). A amostra da BNPAH foi capaz de reduzir a concentração de fenol em 9.63% em relação ao valor inicial, confirmando o que foi afirmado na seção 1.1 que os minerais argilosos, mesmo no seu estado natural, são bons adsorventes para vários poluentes em águas residuais. Houve uma melhoria significativa na eficiência de adsorção de até 32.95% (13.18 mg/L) quando a argila pura foi tratada com 2 %w/w de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mostrando claramente que a modificação com carbonato de sódio é uma etapa extremamente importante. A quantidade de fenol adsorvida mudou de 32.95% para 40.98%, 44.48 e 45.10% quando

a argila foi submetida ao processo de modificação com polímero nas concentrações de 2.5, 5.0 e 7.5 %w/w, respectivamente, mostrando claramente que essas novas argilas organofílicas à base de polímeros (sintetizadas usando a chamada “abordagem de organomodificação livre de surfactante”) têm um enorme potencial para serem aplicados como materiais adsorventes para o tratamento de águas residuais.



**Figura 24:** Concentração residual do fenol (mg/l).

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### 5.1. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais do trabalho, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A argila apresentou boa resposta ao processo de activação sódica na presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Conforme a concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , temperatura de activação e tempo de agitação variaram, respectivamente, de 2 a 6 %w/w, 25 a 65 °C e de 2 a 4 h;
- A CTC é fortemente dependente de mudanças dos três parâmetros aqui avaliados, a saber: temperatura, concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e tempo de agitação;
- Para a mesma faixa de variação dos parâmetros em análise (2 a 6% em peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 25 a 65 °C e de 2 a 4 h), a relação Na/Ca aumentou de 2.84 para 14.76, confirmando o sucesso da troca iónica de iões  $\text{Ca}^{2+}$  por iões  $\text{Na}^+$ ;
- Para as condições de activação utilizadas no presente estudo, a CTC passa por um máximo de 64 meq/100 g de argila. As condições óptimas de activação recomendadas são 2 %w/w de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 45 °C e um tempo de agitação de 3 h;
- A DRX confirmou que o processo de organomodificação usando a “chamada abordagem livre de surfactante” ocorreu com sucesso uma vez que o principal pico da esmectite das argilas organomodificadas se deslocou para o lado esquerdo. As imagens da microscopia electrónica de varredura das argilas modificadas com polímeros apresentaram camadas compactas nas suas estruturas, sugerindo que os grupos funcionais nas extremidades da cadeia polimérica aderiram à superfície da argila; e
- A modificação da argila natural com carbonato de sódio na concentração de 2 %w/w de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aumentou a capacidade de adsorção de fenol da argila, chegando a 33% do fenol adsorvido. A capacidade de adsorção de fenol foi ainda aumentada de 32.95% para 40.98%, 44.48 e 45.10% quando a argila foi submetida ao processo de modificação de polímero nas concentrações de 2.5,

5.0 e 7.5 %w/w, respectivamente, demonstrando que a rota de modificação de sódio e organo-modificação com polímeros biodegradáveis são etapas fundamentais para a produção de materiais adsorventes com grande potencial para serem utilizados no processo de tratamento de efluentes.

## **5.2. RECOMENDAÇÕES**

- Estudos de adsorção com tempos de residência superiores a 24 h, tais como 48, 72, 96 e 120 h, precisam ser realizados para fins de otimização;
- A influência do pH do meio usando soluções de hidróxido de sódio deve ser investigada. Valores de pH de 7, 9 e 12 são os mais recomendados;
- A cinética de adsorção usando isoterma de Langmuir-Freundlich precisa ser estudada para investigar a eficiência de adsorção em termos de porcentagem de fenol, bem como a capacidade máxima de adsorção;
- Para fins de comparação, recomendam-se estudos de adsorção de fenol usando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC); e
- A reciclagem e reutilização de um adsorvente é um aspecto importante para a viabilidade do processo de adsorção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water research*, 37(7), 1619-1627.

Atkins, P. W.; Paula, J. (2008). *Físicoquímica*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 427 p.

Alther, G. R. (1995). Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*, v. 15, n. 08, p, 623-628.

Alther, G. (2002). Using organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management*, 22(5), 507-513).

Alqadami, A. A., Khan, M. A., Otero, M., Siddiqui, M. R., Jeon, B. H., & Batoor, K. M. (2018). A magnetic nanocomposite produced from camel bones for an efficient adsorption of toxic metals from water. *Journal of Cleaner Production*, 178, 293-304.

Anderson, J. (2003). The environmental benefits of water recycling and reuse. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(4), 1-10.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53, 51-59.

Anirudhan, TS, Jalajamony, S., & Sreekumari, SS (2012). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalized bentonites. *Applied Clay Science*, 65, 67-71.

Barbosa, R., ARAÚJO, E. M., DE Oliveira, A. D., DE elo, T. J. A. (2009). *Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonite nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay)*.

Barceló, D. (2005). *Emerging organic pollutants in waste waters and sludge*, Springer Science & Business Media.

Beall, G. W. (2003). The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science*, 24(1-2), 11-20.

Benedini, M., Tsakiris, G. (2013). Water Quality Modelling for Rivers and Streams, Springer, Water Science and Technology Library series, Vol. 70.

Beneke, K. G. Lagaly. (2002). ECGA (European Clay Group Association). *Newsletter No. 5*, pp. 57- 78.

Bergaya et Lagaly, G. V. (2006). 10 Cation and Anion Exchange. In *Developments in clay science*, 1 (pp. 979-1001).

Bonfim, Jefferson H. (2006). Remoção de Surfactantes no tratamento anaeróbico de Esgotos domésticos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Recife, setembro.

Brandão, Valéria Aparecida da Costa. (2011). *A importância do Tratamento adequado da Água para Eliminação de Microorganismos*. Monografia (Licenciatura em Biologia) – Universidade de Brasília, Brasília.

Booker, N. A., Cooney, E. L., & Priestley, A. J. (1996). Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water science and technology*, 34(9), 17-24.

Breakwell, I. K. (1995). Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. In *Polyhedron*, 14, (pp. 2511-2518).

Brown & Brindley, G. (1980). X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, 5, (pp. 305-359).

Brandenburg, U. and Lagaly, G. (1988). *Applied Clay Science*. 3: 263-279.

Capra, L., Manolache, M., Ion, I., Stoica, R., Stinga, G., Doncea, S. M., ... & Ion, A. C. (2018). Adsorption of Sb (III) on oxidized exfoliated graphite nanoplatelets. *Nanomaterials*, 8(12), 992

Carriso, R.C.C.; Correia, J.C.G. dezembro (2014). *Classificação e Peneiramento*. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia – CETEM. Tratamento de Minérios 4ª edição. Rio de Janeiro.

Cavallaro, G., Lazzara, G., Rozhina, E., Konnova, S., Kryuchkova, M., Khaertdinov, N., & Fakhrullin, R. (2019). Organic-nanoclay composite materials as removal agents for environmental decontamination. *RSC Advances*, 9(69), 40553-40564.

Cavalline, G.S. Campos, S. (2013). Tratamento de efluentes para fins de reuso. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 93(8):1-13. DOI:10.1080/03067319.2012.702274.

Cserhati, T., Forgacs, E., Oros, G. (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *EnvironmentInternational*, v. 28, n.5, nov.

Carrado, K. A. (2000). Synthetic organo-and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications. *Applied Clay Science*, 17, 1-23.

Coelho, C. P. (2008). Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Polistireno e Argilas Esmecticas. In *Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Díaz, V. F. R., Santos, P. S.; Santos, H. S. (1992). “A Importância das Argilas Industriais Brasileiras”, *Química Industrial* 42, 33-37

Dolnicar, S., & Hurlimann, A. (2009). Drinking water from alternative water sources: differences in beliefs, social norms and factors of perceived behavioural control across eight Australian locations. *Water Science and Technology*, 60(6), 1433-1444.

ElBastamy, E., Ibrahim, L. A., Ghandour, A., Zelenakova, M., Vranayova, Z., & Abu-Hashim, M. (2021). Efficiency of Natural Clay Mineral Adsorbent Filtration Systems in Wastewater Treatment for Potential Irrigation Purposes. *Sustainability*, 13(10), 5738.

Elhag, M. I. (2014). *Development of Stable Bentonite For Drilling Fluids Formulations Using Local Sources*. Dharhan: KING FAHD UNIVERSITY OF PETROLEUM AND MINERALS.

Firoozi, A. A. Baghini MS (2017) A review of physical and chemical clayey. *J Civil Eng Urban* 6(4):64–71.

Guégan, R., Giovanela, M., Warmont, F., & Motelica-Heino, M. (2015). Nonionic organoclay: A 'Swiss Army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants? *Journal of colloid and interface science*, 437, 71-79.

Hammer, R. VanBriensen, J. Levine, L. (2012). In fracking's wake: new rules are needed to protect our health and environment from contaminated Wastewater. *Nat Resour Def Counc*:11.

Hascakir, B., & Dolgen, D. (2008). Utilization of clay minerals in wastewater treatment: Organic matter removal with kaolinite

Huang, L., Chan, Q., Wu, X., Wang, H. & Liu, Y. (2012). The simultaneous photocatalytic degradation of phenol and reduction of Cr (VI) by TiO<sub>2</sub>/CNTs. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 574-580.

Jayabalakrishnan, RM, & Mahimai Raja, S. (2007). Vermiculite Clay Mineral Barrier Treatment System for Chrome Tannery Effluent. *Journal of Applied Sciences*, 7 (11), 1547-1550.

Inglethorpe et al, S. D. (1993). *Industrial Minerals Laboratory Manual – Bentonite. Technical Report WG/93/20, Mineralogy and Petrology Series* -. London: British Geological Survey.

Karagüzel, C.; Çetinel, T.; Boylu, F.; Çinkü, K.; Çelik, M. (2010). Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. *Applied Clay Science*, 48, 398–404. DOI: 10.1016/j.clay.2010.01.013

Kaya, E. D. (2006). *Development of layered silicate/epoxy nanocomposites*. Citeseer.

Kumar Reddy, D. H., & Lee, S. M. (2012). Water pollution and treatment technologies. *J Environ Anal Toxicol*, 2, e103.

Lagaly, G. (1986). Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. In *Solid State ions* ,22, (pp. 43-51).

Lebedenko, F.; Plée, D. (1988). Some considerations on the ageing of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-activated bentonites. *Applied Clay Science*, 3, 1–10. DOI: 10.1016/0169-1317(88)90002-6.

Lebaron et al, P. C. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites an overview. In *Applied Clay Science*, 15, (pp. 11-29).

Lehlogonolo, S. T., Retshegofaditswe P. L., Sherpherd M. T. (2020). Adsorption of phenol from wastewater using calcined magnesium-zinc-aluminium layered double hydroxide clay. Department of Chemical Engineering, University of Pretoria. Vol. 76. Pretoria.

Leser, W.S.; Barbosa, V.; Barazzi, R.G.; Ribeiro, M.D.B. & Franco, L.J. (1985). *Elementos de Epidemiologia Geral*. São Paulo: Atheneu.

López-Galindo, A., Viseras, C., & Cerezo, P. (2007). Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36(1-3), 51-63.

Liu, D.; Edraki, M.; Berry, L. (2018). Investigating the settling behavior of saline tailing suspensions using kaolinite, bentonite, and illite clay minerals. *Powder Technology*, 326, 228–236. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.11.070.

Macheca, Afonso Daniel. (2012). *Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polipropileno/Bentonite Organofílica de Moçambique*. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis.

Macheca, A., Gnanasekaran, D. & Focke, W. W. (2014). Surfactant-free dimer fatty acid polyamide/montmorillonite bio-nanocomposites. *Colloid and Polymer Science*, 292, 669-676.

Macheca, A. D., Focke, W. W., Muiambo, H. F. & Kaci, M. (2016). Stiffening mechanisms in vermiculite–amorphous polyamide bio-nanocomposites. *European Polymer Journal*, 74, 51-63.

Macheca A.D., Uwiragiye B., (2020). Application of Nanotechnology in Oil and Gas Industry: Synthesis and Characterization of Organo-modified Bentonite from Boane Deposit and its Application in Produced Water Treatment, *Chemical Engineering Transactions*, 81, 1081-1086 DOI:10.3303/CET2081181.

Macheca, A. D., Focke, W. W., Kaci, M., Panampilly, B., & Androsch, R. (2018). Flame retarding polyamide 11 with exfoliated vermiculite nanoflakes. *Polymer Engineering & Science*, 58(10), 1746-1755.

Malai, A.S., Macheca, A.D., Cumbane A.J., (2020). The Use of Mozambican Bentonite in Edible Oil Refining: Characterization, Acid Activation and Performance Evaluation, *Chemical Engineering Transactions*, 81, 247-252 DOI:10.3303/CET2081042.

Martins, A. B.; Ferreira, H. S.; Ferreira, H. C.; Neves, G. A. (2007). Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático”, 4o. PDPETRO, Campinas-SP.

Mckay, G. (1995). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. New York: CRC, 208 p.

Muchangos, Amadeu C. (200). Mineralogy and geochemistry of bauxite and bentonite deposits from Mozambique Thesis. Mededelingen van de faculteit aardwetenschappen Utrecht University.

Murray, H. H. (1999). *Applied clay mineralogy today and tomorrow*. *Clay Minerals* (p34, p39 -p49).

Murray. (1997). *Clays for our future in H. Kodama, A. R., Mermut & Torrance J. K (Eds.). 11th Int. Clay Conf.* (pp. 3- 11). Ottawa, Canada: Kodama, A. R., Mermut & Torrance J. K (Eds.).

Musaab I. Magzoub, Ibnelwaleed A. Hussein, Mustafa S. Nasser, Mohamed Mahmoud, Abdullah S. Sultan & Abdelbaki Benamor (2019): An Investigation of the Swelling Kinetics of Bentonite Systems Using Particle Size Analysis, *Journal of Dispersion Science and Technology*, DOI: 10.1080/01932691.2019.1612758.

Nafees, M., Waseem, A., & Khan, A. R. (2013). Comparative study of laterite and bentonite based organoclays: implications of hydrophobic compounds remediation from aqueous solutions. *The Scientific World Journal*, 2013.

National Research Council (NRC). (2012). Understanding water reuse: Potential for expanding the Nation's water supply through reuse of municipal wastewater. National Academies Press.

N. Yildiz, A. Çalimli., Y. Sarikaya. (199). The characterization of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Activated Kütahya Bentonite - *Turk J Chem* 23, 309 - 317.

Nóbrega, G. A. S. (2001). *Determinação do teor de humidade de gás natural usando um dispositivo com adsorção*. 36 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Diaz, F. R. V. (2008). *Organoclays: properties, preparation and application*. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1-2, p. 8-24.

Pavlidou & Papaspyrides, C. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. In *Progress in Polymer Science*, 33, (pp. 1119-1198).

Popa, A., Timoft, M., Dragan, S., Voiculescu, M. (2012). Study of Physico-Chemical Characteristics of Wastewater in an Urban Agglomeration in Romania. *The Scientific World Journal* 2012(4):549028. DOI:10.1100/2012/549028

R.E. Grim, N. G. (1978). *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Amsterdam.

Ruthven, D. M. (1984). *Principals of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons, 433 p.

Safoniuk, M. (2004). Wastewater engineering: Treatment and reuse. *Chemical Engineering*, 111, 10-12.

Sharma, S & Bhattacharya. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied water science*. DOI 10.1007/s13201-016-0455-7.

Silva, L. A. (2010). *Desenvolvimento do Processo de Obtenção da Bentonite Organofílica de Moçambique: Síntese e Caracterização*. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis: *Universidade Federal de Santa Catarina*.

Silva and Ferreira, H. C. (2008). Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. In *Revista Eletrônica de Materiais e Processos vol. 3.2* (pp. 26-35).

Singh, P.K. and Sharma, V.P. (1991). *Energy Sources*. 13: 369-38.

Srimurali, M., Pragathi, A., & Karthikeyan, J. (1998). A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental pollution*, 99(2), 285-289. Sun, F.,

Sun, F., Chen, M., & Chen, J. (2011). Integrated management of source water quantity and quality for human health in a changing world.

Tabana, L., Tichapondwa, S., Labuschagne, F., & Chirwa, E. (2020). Adsorption of phenol from wastewater using calcined magnesium-zinc-aluminium layered double hydroxide clay. *Sustainability*, 12(10), 4273.

Tabana, L. S., Labuschagne, F. J. W. J., & Tichapondwa, S. M. (2020). The effect of metallic composition of layered double hydroxide clay on the removal of phenol from aqueous solution.

Vaia et al, R. A. (1994). Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. In *Chemistry of Materials*, 6, (pp. 1017-1022).

Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H. & Tang, H. (2008). Photocatalytic reduction of Cr (VI) over different TiO<sub>2</sub> photocatalysts and the effects of dissolved organic species.

*Journal of Hazardous Materials*, 152, 93-99.

Weiss, A. (1963). Organic Derivatives of Mica-type Layer-Silicates. In *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2, (pp. 134-144).

Yin, N., Wang, K., Wang, L., & Li, Z. (2016). Amino-functionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 306, 619-628.

Wilson, M.J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils; past, present and future perspectives. *Clay Minerals*. Macaulay Land Use Research Institute, Craigiebuckler, Aberdeen AB15 8QH, UK

Wilson, I. (2007). Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskitesepiolite, and common clays. *Clays Clay Miner.* 55, 644–645.

Zanetti et al, M. L. (2000). Polymer layered silicate nanocomposites. In *Macromolecular Materials and Engineering* 279 (pp. 1-9).

## **Apêndice**

## Apêndice A. Resultados da Capacidade de Troca Catiônica

São apresentados todos os dados obtidos durante o teste da capacidade de troca catiônica das amostras sem activação com carbonato de sódio e após a activação a diferentes concentrações, temperatura e tempo.

### 1. Bentonite natural peneirada a húmido.

#### Bentonite Natural

Amostra	1	2
pH <sub>i</sub>	8.1	8.36
pH <sub>f</sub>	3.16	3.05
V (ml)	100	102
CTC (meq/100g)	50	51

### 2. Bentonite activada com Carbonato de sódio a 25°C - 3horas.

#### Bentonite activada $Na_2CO_3$ - 25°C

	2% w/w		4% w/w		6% w/w	
Amostra	1	2	1	2	1	2
pH <sub>i</sub>	11.16	11.08	11.06	11.28	11.36	11.35
pH <sub>f</sub>	3.2	3.2	3.16	3.1	3.16	3.18
V (ml)	110	110	110	110	111	110
CTC	55	55	55	55	55.5	55

### 3. Bentonite activada com Carbonato de sódio a 45°C - 3horas.

#### Bentonite activada $Na_2CO_3$ - 45°C

	2% w/w		4% w/w		6% w/w	
<b>Amostra</b>	1	2	1	2	1	2
<b>pHi</b>	11.07	11.06	11.06	11.00	10.94	10.93
<b>pHf</b>	3.17	3.18	3.27	3.13	3.20	3.22
<b>V (ml)</b>	126	130	120	125	106	106
<b>CTC</b>	63	65	60	62.5	53	53

### 4. Bentonite activada com Carbonato de sódio a 65°C - 3horas.

#### Bentonite activada $Na_2CO_3$ - 65°C

	2% w/w		4% w/w		6% w/w	
<b>Amostra</b>	1	2	1	2	1	2
<b>pHi</b>	10.98	11.98	10.95	10,02	11.15	11.10
<b>pHf</b>	3.19	3.19	3.15	3.48	3.49	3.44
<b>V (ml)</b>	116	116	115	120	110	110
<b>CTC</b>	58	58	57.5	60	55	55

**5. Influência da temperatura e concentração de carbonato de sódio na activação**

Temperatur a (°C)	CTC, meq				
	%w/w Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	$\bar{Y}_j$	S <sub>e</sub>
-	0 (natural)	50	51	50.5	0.707
25	2	55	55	55	-
	4	55	55	55	-
	6	55.5	55	55.25	0.354
45	2	63	65	64	1.41
	4	60	62.5	61.25	1.76
	6	53	53	53	-
65	2	58	58	58	-
	4	57.5	60	58.75	1.76
	6	55	55	55	-

6. Bentonite activada com carbonato de sódio a 45°C - Variando o tempo.

45°C - 2% w/w  $Na_2CO_3$

	2h		4h	
<b>Amostra</b>	1	2	1	2
<b>pH<sub>i</sub></b>	11.16	11.16	11.20	11.22
<b>pH<sub>f</sub></b>	3.20	3.19	3.22	3.22
<b>V (ml)</b>	120	120	115	120
<b>CTC</b>	60	60	57.5	60

7. Efeito do tempo no processo da activação da bentonite com carbonato de sódio

Temperatura (°C)	CTC, meq				
	Tempo (hrs)	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	$\bar{Y}_j$	S <sub>e</sub>
45 (2%) $Na_2CO_3$	2	60	60	60	-
	3	63	65	64	1.41
	4	57.5	60	58.75	1.76

## Apêndice B. Resultados da razão Na/Ca

Os resultados da relação entre o sódio e o cálcio nas amostras da bentonite amarela natural preparada a seco e a húmido e as activadas com  $Na_2CO_3$  a diferentes concentrações.

Elemento	BNPAS	BNPAH	2% w/w $Na_2CO_3$	4% w/w $Na_2CO_3$	6% w/w $Na_2CO_3$
Na	1.29	1.42	1.87	3.49	4.87
Ca	0.46	0.50	0.42	0.40	0.33
Na/Ca	2.80	2.84	4.45	8.73	14.76