



**UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE**

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

**Preparação e Caracterização de Argilas Organofílicas à Base de um Polímero
Biodegradável e sua Aplicação no Tratamento de Águas Residuais**

Autora:

Anatércia António Pacule

Supervisor:

Prof. Doutor Afonso Daniel Macheça, Eng^o.

Maputo, Dezembro de 2024

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

**Preparação e Caracterização de Argilas Organofílicas à Base de Polímero
Biodegradável e sua Aplicação no Tratamento de Águas Residuais**

Relatório de Trabalho de Licenciatura apresentado ao Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, em cumprimento dos requisitos para a obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química.

Autora:

Anatércia António Pacule

Supervisor:

Prof. Doutor Afonso Daniel Macheça, Eng^o.

Maputo, Dezembro de 2024

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que a estudante finalista **Anatércia António Pacule** entregou no dia ___/___/2024 as 4 cópias do relatório do seu trabalho de licenciatura intitulado: **Preparação e Caracterização de Argilas Organofílicas à Base de um Polímero Biodegradável e sua Aplicação no Tratamento de Águas Residuais**

Maputo, ___ de _____ 2024

A Chefe da Secretaria

Declaração de Honra

Declaro, sob palavra de honra, que o presente Trabalho de Licenciatura é da minha autoria e resulta de uma pesquisa bibliográfica sob orientação do meu supervisor. As experiências, o tratamento estatístico e interpretação dos resultados foram por mim efectuados. O conteúdo é original e todas as fontes estão devidamente referenciadas ao longo do trabalho e na bibliografia final de acordo com a Norma do Depósito Legal de Trabalho de Culminação do Curso que rege a Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane.

Declaro ainda que este trabalho não foi apresentado em nenhuma outra instituição para obtenção de qualquer grau académico.

Anatércia António Pacule

Dedicatória

É com maior apreço e satisfação que tenho a honra de dedicar este trabalho aos meus pais, António Manuel Pacule e Célia Messias Muchanga, e aos meus irmãos, em especial, Pascoal Pacule (em memória), por todo o amor, carinho, afecto e cuidado que me deram durante esta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus Pai todo-poderoso pelo Dom da vida, sabedoria, saúde, protecção durante esta caminhada e que permitiu que o presente trabalho fosse realizado, pois sem a bênção divina não conseguiria chegar até aqui.

Os meus profundos agradecimentos aos meus pais António Manuel Pacule e Célia Messias Muchanga que estiveram sempre presentes ao longo da minha formação académica apesar da distância que nos separa, pelo investimento e apoio incondicional. Aos meus irmãos por terem me dado a força de frequentar o ensino superior.

Agradeço a Faculdade de Engenharia, em especial ao meu supervisor Prof. Doutor Eng.º Afonso Daniel Macheça pela paciência, não menos importante, a confiança em mim depositada para merecer a sua orientação e por sempre ter se mostrado disposto a esclarecer as minhas dúvidas, sem medir esforços para ajudar-me com o que precisasse. A todos meus professores do curso de Engenharia Química que durante esta caminhada compartilharam seus conhecimentos e experiências contribuindo deste modo para a minha formação profissional.

Os meus agradecimentos se estendem aos meus amigos e colegas da turma de Engenharia Química de 2020 que me deram apoio possível sempre que os solicitasse em momentos de troca de conhecimentos, descontração e os desafios que juntos ultrapassamos.

Agradeço as técnicas dos laboratórios em especial a Engenheira Asmina e a Doutora Cândida pela assistência e apoio que deram durante a execução das experiências laboratoriais.

A todos que aqui não foram mencionados que de forma directa ou indirecta contribuíram para que este trabalho fosse uma realidade.

“O futuro é sempre construído com o trabalho diário das **nossas mãos** e das **nossas mentes**”.

Eduardo Mondlane

Resumo

A crescente industrialização tem contribuído de forma negativa para manutenção dos recursos hídricos naturais pelo descarte de águas residuais ao meio ambiente sem o tratamento adequado. Diante desta problemática, a reutilização da água mostra-se como uma solução promissora para a redução da pressão de fonte de água. Entretanto, para a reutilização deste precioso recurso é necessário passar por um processo de tratamento para a remoção de contaminantes. Dentre os vários métodos de tratamento destaca-se o método de adsorção-filtração usando argilas organofílicas. Contudo, as argilas organofílicas convencionais levantam um problema relacionado com a saúde pública e do meio ambiente quando são mal manuseados e descartados. No presente estudo explorou-se o uso de argilas organofílicas a base de um polímero biodegradável como material adsorvente. A bentonite de Namaacha pela sua natureza é cálcica e para tornar sódica foi activada com Na_2CO_3 a 2%. A modificação superficial foi realizada com activação polimérica usando polímero (poliamida de ácidos graxos), seguida pela caracterização do material usando as técnicas analíticas e por fim realizou-se estudos cinéticos. Os resultados da pesquisa mostram que o uso dessas argilas pode ser uma alternativa viável e eficiente para as argilas organofílicas convencionais.

Palavras-chaves: Adsorção, águas residuais, argilas organofílicas, Bentonite

Abstract

Growing industrialization has contributed negatively to the maintenance of natural water resources through the disposal of wastewater into the environment without adequate treatment. Faced with this problem, water reuse appears to be a promising solution for reducing water source pressure. However, to reuse this precious resource it is necessary to go through a treatment process to remove contaminants. Among the various treatment methods, the adsorption-filtration method using organophilic clays stands out. However, conventional organophilic clays pose a problem related to public health and the environment when they are poorly handled and discarded. In the present study, the use of organophilic clays based on a biodegradable polymer as an adsorbent material was explored. Namaacha's bentonite is calcium by nature and to make it sodium it was activated with 2% Na_2CO_3 . The surface modification was carried out with polymeric activation using polymer (fatty acid polyamide), followed by the characterization of the material using analytical techniques and finally kinetic studies were carried out. The research results show that the use of these clays can be a viable and efficient alternative to conventional organophilic clays

Keywords: Adsorption, Bentonite, organophilic clays, wastewater

Índice

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1. Contextualização	1
1.1. Problematização e proposta da solução	3
1.2. Justificativa.....	4
1.3. Objectivos	4
1.4. Metodologia.....	5
CAPÍTULO II.....	6
2. Revisão bibliográfica.....	6
2.1. Água e Águas residuais	6
2.1.1. Tipos de águas residuais	7
2.1.2. Indicadores da qualidade de água	7
2.1.3. Impactos das águas residuais para o meio ambiente e a saúde do Homem 8	
2.1.4. Técnicas de tratamento de águas residuais.....	8
2.1.5. Tratamento de água pelo método de adsorção.....	9
2.2. Argilas e argilominerais	12
2.2.1. Bentonite.....	13
2.3. Técnicas de caracterização de bentonite	20
2.4. Poluentes da água	20
2.4.1. Corantes	21
CAPÍTULO III.....	23
3. Parte experimental.....	23
3.1. Materiais.....	23
3.2. Métodos	24
3.2.1. Beneficiamento da Bentonite	24
3.2.2. Activação sódica	25
3.2.3. Activação com polímero.....	26

3.2.4.	Técnicas de caracterização de argilas	26
3.2.5.	Estudo de adsorção	27
CAPÍTULO IV		31
4.	Apresentação e Discussão de Resultados.....	31
4.1.	Difracção de raios X.....	31
4.2.	Análise Química de Fluorescência de Raios-X	32
4.3.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	33
4.4.	Análise Termogravimétrica	34
4.5.	Microscopia Electrónica de Varredura.....	35
4.6.	Determinação de Área Superficial por Método BET	36
4.7.	Estudo de adsorção	37
4.7.1.	Efeito da carga do adsorvente	37
4.7.2.	Efeito de temperatura e tempo de residência	38
4.7.3.	Cinética de adsorção	39
4.7.4.	Equilíbrio de adsorção	41
CAPÍTULO V		44
5.	Conclusões e Recomendações	44
5.1.	Conclusões	44
5.2.	Recomendações	44
Referências bibliográficas.....		46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abs	Absorbância
Al	Alumínio
ALMe	Alaranjado de metilo
AzMe	Azul de metileno
BA	Bentonite amarela
BET	Brunauer, Emmett e Teller
Ca	Cálcio
CTC	Capacidade de troca de cátions
d	Diâmetro da partícula
DBO	Demanda bioquímica de oxigénio
DQO	Demanda química de oxigénio
DRX	Difracção de raios X
Fe	Ferro
FTIR	Fourier transform infrared
k	Contante adimensional
K	Constante de adsorção
k ₁	Constante pseudo primeira ordem
k ₂	Constante pseudo segunda ordem
k _F	Constante de Freundlich
k _L	Constante de Langmuir
Li	Lítio
MEV	Microscopia Electrónica de Varredura
Mg	Magnésio
MMT	Montmorilonite
n	Contante adimensional
Na	Sódio
O ₂	Oxigénio

PA	Poliamida
pH	Potencial hidrogeniônico
q	Concentração do soluto adsorvido
q_{\max}	Capacidade máxima de adsorção
R	Eficiência de adsorção
S_e	Desvio padrão
Si	Silício
TGA	Thermogravimetric analysis
θ	Fracção da superfície coberta

Índice de figuras

Figura 1: Águas residuais da indústria têxtil (Adaptado de Urbano, 2017)	6
Figura 2: Etapas da cinética de adsorção (Adaptado de Vidal et al., 2020).....	11
Figura 3: Estrutura de esmectites (Adaptado de Okada, 2018).	13
Figura 4: Bentonite em meio aquoso (Adaptado de Amorim et al., 2006).....	15
Figura 5: Estrutura de hidratação de montmorilonite (Adaptado de Babbage, 2023) ...	16
Figura 6: Modificação de superfícies de argila por meio de reação de troca iônica pela substituição dos catiões Na^+ por surfactante catiónico (Adaptado de Kaya, 2006).	18
Figura 7: Orientações de íons alquil amónio entre galerias da argila (Adaptado de Paiva et al., 2008).....	18
Figura 8: Estrutura de surfactantes (Adaptado de Owoseni, 2023)	19
Figura 9: Estrutura molecular de Azul metileno (Adaptado de Franceschini et al., 2023)	21
Figura 10: Síntese de ALMe (Adaptado de Kumar et al., 2021).....	22
Figura 11: Localização da matéria-prima (Adaptado do Google Earth)	23
Figura 12: Diagrama de blocos das etapas das actividades feitas	24
Figura 13: Fluxograma do processo de beneficiamento da bentonite	24
Figura 14: Soluções de azul de metileno e alaranjado de metil preparadas a 5, 10, 15, 20, 30 e 100 mg/l, respectivamente.....	28
Figura 15: Curvas de calibração de azul de metileno e alaranjado de metilo	28
Figura 16: Solução antes da introdução do adsorvente (a), depois de introdução de argila (b) e após a filtração (c).....	29
Figura 17: Padrões de difracção de raios-X da (a) argila natural e das (b) modificadas com sódio e polímero nas concentrações de 2.5, 5.0 e 7.5 %w/w	31
Figura 18: Espectros FT-IR da argila bentonítica sódica e modificada	33
Figura 19: Curvas da análise termogravimétrica para Bentonite natural, 2.5 %w/w PA, 5.0 %w/w PA e 7.5 %w/w PA	34
Figura 20: Micografias da bentonite activada com 2 %w/w de Na_2CO_3 (a) e das argilas modificadas com polímero nas concentrações de 2.5 % (b), 5.0% (c) e 7.5 %w/w PA (d)	36
Figura 21: Efeito da massa do adsorvente no processo de adsorção com C_0 de 10 mg/l	37
Figura 22: Eficiência de adsorção para argilas organomodificadas a diferentes temperaturas e os tempos de residência usando 0,3 g/l do adsorvente.....	38

Figura 23: Evolução da capacidade de adsorção com o tempo	39
Figura 24: Modelos cinéticos	40
Figura 25: Curva de equilíbrio de adsorção de AzMe com carga de 0.3 g, pH de 10 durante 90 min, variando a C_0 de 5 a 40 mg/L	41
Figura 26: Isotermas de adsorção	42

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição química da bentonite amarela (Expresso em percentagens de massa relativa)	32
Tabela 2: Dados da área superficial, tamanho da partícula e volume dos poros para bentonite sódica e modificada com polímero.....	36
Tabela 3: Parâmetros da cinética de adsorção de AzMe	41
Tabela 4: Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno.....	42

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. Contextualização

A água é um recurso natural essencial para a manutenção da vida de qualquer organismo e a espécie química mais abundante na Terra, ocupando cerca de 70% da superfície do planeta Terra (Yadav, 2022). Entretanto, cerca de 97.5% de água do planeta está presente na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2.5% restantes, apenas cerca de 0.77% de toda a água está disponível para o consumo e 1.73% que perfaz o total de água doce existente, está na forma de gelo e armazenado em calotas polares (Grassi, 2001). Com a intensificação das actividades antrópicas como resultado do crescimento populacional e a industrialização que promovem diversas possibilidades de contaminação, poluição e alterações na qualidade dos recursos hídricos disponíveis, a bacia hidrográfica de água doce já não consegue suprir a demanda mundial de água tornando o recurso escasso (Kumar & Lee, 2012; Ramos et al., 2019).

O desenvolvimento industrial está atrelado à geração de grandes volumes de efluentes líquidos, que sem o tratamento adequado torna inapropriado o uso desta água para outras actividades e ao serem descartados ao meio ambiente contribui para o aumento de problemas ambientais. Dentre estes efluentes, os provenientes da indústria têxtil, de tintas, farmacêutica, de papel e celulose, requerem atenção especial, já que estão entre os sectores mais importantes da economia mundial (Alencar, 2020; Roy e Saha, 2021; Silva et al., 2017). Em algumas operações de tingimento têxtil, cerca de 15-20% dos corantes utilizados não se fixam às fibras, pelo que se perdem nas águas residuais, e, os efluentes resultantes representam um grave problema de poluição de água devido ao seu conteúdo de cor que em grandes quantidades interfere na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático representando assim uma ameaça a saúde e ao meio ambiente (Aichour et al., 2022; Bhatia, 2017; Durán-Jiménez, 2014).

Diante deste cenário, a reutilização da água mostra-se como uma solução promitente para a redução da pressão de fonte de água. Entretanto, para a reutilização deste precioso recurso é necessário passar por um processo de tratamento para a remoção de contaminantes. Assim, diversos métodos de tratamento de efluentes líquidos como a filtração por membranas, cloração, precipitação, diálise, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, incluindo a adsorção-filtração estão sendo

utilizados a fim de atender os parâmetros vigentes estabelecidos pelas normas (Guaratini & Zanoni, 2000; Kumar & Lee, 2012; Zagklis & Bampos, 2022). Entre estes métodos, a adsorção-filtração é uma das alternativas promissoras que existe para remoção de contaminantes com elementos tóxicos, aromáticos e de coloração em solução (Stefano, 2019). O processo de adsorção é versátil, mais eficaz, económico, possui projecto simples, operação flexível, os adsorventes utilizados podem ser recuperados e reutilizados, e, na maioria dos casos, consegue-se obter água residual tratada e de alta qualidade (Dos Reis et al., 2022; Capra et al., 2018).

Os materiais usados para o processo de adsorção são denominados adsorventes, e, dependendo dos contaminantes presentes nas águas são utilizados adsorventes como zeólitas, argilas, carvão activado, entre outros. O carvão activado é o adsorvente mais usado e eficaz (Tramontin et al., 2019). No entanto, embora os adsorventes de carbono sejam muito versáteis devido à sua elevada área superficial e estrutura de poros bem desenvolvida, seus campos de aplicação no tratamento de águas residuais são restritos pois existem objectivos económicos, nomeadamente o elevado custo e a necessidade de regeneração após a saturação. Assim, em busca de minimizar os custos do processo de adsorção, os minerais argilosos como a montmorilonite (MMT), diatomite, dolomite, caulinite, sepiolite, halosite, vermiculite tornaram-se alvo de inúmeras pesquisas para o tratamento de efluentes líquidos (Uddin, 2018). A MMT, argilomineral mais abundante nas argilas bentoníticas, é mais usado pelo seu baixo custo por existir em abundância na terra (Laranjeira et al., 2010).

Do ponto de vista industrial, as bentonites sempre possuíram um mercado amplo, principalmente as bentonites sódicas devido a sua maior área superficial e capacidade de inchamento (Silva & Ferreira, 2008; Leite et al., 2008). Naturalmente, as argilas bentoníticas são óptimos adsorventes, contudo, nos últimos anos, as argilas organofílicas têm ocupado lugar de destaque devido a sua variedade de aplicações. Suas aplicações vão desde a utilização como catalisadores heterogéneos, em ensaios catalíticos e de adsorção, perfuração de poços de petróleo e água, fundição, pintura, farmácia até mesmo na síntese de nanocompósitos, sendo empregues como material de reforço em matrizes poliméricas (Alexandre et al., 2012).

Entretanto, como as argilas orgânicas convencionais são sintetizadas à base de surfactantes catiónicos seu uso torna-se limitado, pelo facto de que a elevada

concentração de surfactantes e dos seus produtos degradados perturba a dinâmica microbiana, e, os seus importantes processos biogeoquímicos, dificultam os processos de sobrevivência das plantas e o nicho ecológico assim como retarda as funcionalidades orgânicas e sistémicas humanas. Assim, para preparar adsorventes de elevada qualidade e sustentáveis que possam tratar as águas residuais com impactos negativos reduzidos, as argilas organomodificadas com polímeros biodegradáveis tornam-se uma alternativa eficaz.

Nesta vertente, o presente estudo objectiva-se a preparar e caracterizar as argilas organofílicas à base de um polímero biodegradável assim como avaliar a sua adequacidade no tratamento de águas residuais.

1.1. Problematização e proposta da solução

À medida que a população global e as economias crescem, a procura de água doce tem vindo a aumentar rapidamente de forma proporcional devido a crescente industrialização, intensificação da urbanização e das actividades agrícolas.

No contexto global, cerca de 80% de todas as águas residuais industriais e municipais são lançadas no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio, com efeitos prejudiciais para o meio ambiente e a saúde humana. Para além de ameaçar o abastecimento alimentar humano, a escassez de água reduz drasticamente a biodiversidade nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Esta proporção é maior em países menos desenvolvidos, onde há escassez de estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

Visando minimizar os impactos negativos causados pelo descarte de águas residuais não tratadas, assim como a redução de escassez deste recurso, o tratamento de águas residuais com o uso de argilas organofílicas e a reutilização de água são métodos bastante explorados na actualidade para a preservação do meio ambiente e a redução da pressão das fontes de água doce, tornando-o disponível. Todavia, as argilas organofílicas convencionais são sintetizadas à base de surfactantes catiónicos que na sua maioria são agressivos ao meio ambiente colocando em risco a saúde dos seres humanos e organismos aquáticos. Como alternativa, o presente estudo propõe o uso de polímeros biodegradáveis especificamente a poliamida de ácidos graxos com terminais protonados. Portanto, por serem sintetizados a partir de recursos renováveis, degradam

pela acção de microrganismos naturais garantindo assim menor impacto ambiental e maior sustentabilidade.

1.2. Justificativa

A necessidade de tornar o ambiente mais seguro, melhorar a qualidade de água, reduzir a escassez e os custos de tratamentos deste recurso desperta o interesse especial para a procura de métodos eficientes do seu tratamento, já que tem se observado nos últimos anos para países em via de desenvolvimento que ainda há quantidades significativas de águas residuais a serem descartadas sem o devido tratamento. Paralelamente, é desejável que sejam instalados sistemas de tratamento e gestão de águas residuais de forma eficiente e com menor custo, devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais. Portanto, para alcançar este propósito, a adsorção-filtração com uso de argilas organofílicas tem sido extensivamente aplicado pela sua compatibilidade com os objectivos económicos, uma vez que a adsorção é um processo simples, versátil e de baixo custo.

1.3. Objectivos

O presente trabalho tem como objectivo geral preparar e caracterizar argilas organofílicas à base de um polímero biodegradável e avaliar a sua adequacidade no tratamento de águas residuais. E, para a materialização deste objectivo foram traçados os seguintes objectivos específicos:

- Preparar as argilas organofílicas com o polímero biodegradável (poliamida) a partir de bentonite;
- Caracterizar as argilas através das técnicas analíticas tais como Difracção de Raios-x (DRX), Fluorescência de Raios-x (FRX), Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Electrónica de Varredura (MEV) e Análise de Superfície BET;
- Avaliar a eficiência dos adsorventes preparados na remoção de contaminantes orgânicos em águas residuais, com ênfase para águas contaminadas por corantes; E
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

1.4. Metodologia

Com o propósito de atender os objectivos propostos no presente trabalho e garantir a realização do mesmo, foi privilegiada uma metodologia baseada na pesquisa mista que combina o trabalho de campo, a análise qualitativa e quantitativa. A análise qualitativa possibilitou a ampliação do conhecimento teórico bem como a fundamentação dos pontos importantes deste estudo através do levantamento de referências teóricas já publicadas por meios escritos e electrónicos, como livros, artigos científicos, dissertações, teses e páginas de *websites*, referentes ao tema em estudo.

O trabalho de campo consistiu na recolha de amostras no distrito de Namaacha, província de Maputo. A pesquisa quantitativa consistiu na recolha de dados por meio de experiências laboratoriais, que inclui a preparação das amostras, selecção das amostras adequadas para o estudo, compilação dos dados, discussão dos resultados e a elaboração do relatório.

CAPÍTULO II

2. Revisão bibliográfica

2.1. Água e Águas residuais

A água é uma substância química inorgânica e incolor, extremamente importante para a continuação da vida (Kılıç, 2020). Está disponível em três estados, ou seja, líquido, sólido e gasoso, e é também um dos principais constituintes da Terra (Pabbati et al., 2021).

A deterioração da composição natural dos recursos hídricos é um factor que indica a poluição da água devido ao facto de que as substâncias na composição natural dos recursos hídricos (riachos, águas subterrâneas, lago e mar) se elevam acima dos valores ideais de concentração como resultado das actividades. Quando a água fornecida é utilizada para as inúmeras actividades humanas e industriais, fica contaminada, ou seja, as características são alteradas e, portanto, tornam-se águas residuais (Amoatey et al., 2011).

Águas residuais referem-se às águas pluviais e ao escoamento urbano incluindo todos os efluentes (esgotos ou resíduos líquidos) provenientes de instituições, indústrias e agregados familiares. No entanto, as águas residuais estão contaminadas por muitas substâncias tóxicas nocivas para os organismos vivos. Considerando que um litro de águas residuais polui oito litros de água limpa e a torna inutilizável, compreende-se melhor em que medida o ciclo natural dos recursos hídricos está em perigo conforme pode ser visto na figura 1, um exemplo de águas descartada sem o tratamento adequado, portanto, necessitam de ser tratadas antes de serem libertadas no ambiente (Smarzewska & Morawska, 2021).



Figura 1: Águas residuais da indústria têxtil (Adaptado de Urbano, 2017)

2.1.1. Tipos de águas residuais

As características das águas residuais diferem consoante a fonte e a libertação, podendo ser domésticas, municipais e industriais (Tilley et al., 2014). As águas residuais domésticas são libertadas dos agregados familiares. Geralmente são caracterizadas por dois fluxos principais de resíduos: os resíduos sanitários, comumente chamados de águas negras, e os outros resíduos domésticos, comumente chamados de águas cinzentas ou águas residuais (Geary, 2018).

As águas municipais são libertadas das comunidades e o conteúdo orgânico do esgoto consiste principalmente em detergentes sintéticos, gorduras, carboidratos, proteínas e produtos químicos naturais. Para além do contaminantes orgânicos, há presença de elementos inorgânicos tóxicos como chumbo, cádmio, mercúrio, zinco e outros metais pesados (Agarwal, 2022; Geary, 2018).

Águas residuais industriais refere-se às águas contaminadas, geradas durante atividades industriais, como fabricação, mineração e produção química. Contém uma ampla gama de poluentes, incluindo produtos químicos, metais pesados, compostos orgânicos e sólidos, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (Agarwal, 2022, Asaduzzaman, 2017; Skibinski et al., 2015).

2.1.2. Indicadores da qualidade de água

A necessidade de qualidade da água é o propósito primário para a protecção da saúde do reino animal e plantai. A qualidade da água a ser bebida com segurança pelas pessoas deve conter oxigénio (O₂) suficiente, minerais e deve ser clara. Existem vários parâmetros para análise da qualidade de água tais como (Amoatey et al., 2011; Crini & Lichtfouse, 2018):

- Físicos: Cor, turbidez, condutividade eléctrica, sabores e odores;
- Químicos inorgânicos: pH (acidez, alcalinidade), salinidade, metais, cloretos, sulfatos e fluoretos;
- Químicos orgânicos: oxigénio dissolvido, demanda química de oxigénio (DQO) e demanda bioquímica de oxigénio (DBO);
- Biológicos: Coliformes totais e fecais, agentes patogénicos específicos e vírus.

A degradação da qualidade da água é caracterizada por modificações destes parâmetros. Portanto, na indústria têxtil, alimentar, papel e celulose, a cor em água é um

dos indicadores de contaminantes orgânicos, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos, de presença de íons metálicos naturais como ferro e magnésio, e da turbidez (Capra et al., 2018).

2.1.3. Impactos das águas residuais para o meio ambiente e a saúde do Homem

A libertação de águas residuais não tratadas representa graves implicações para o ambiente aquático e a saúde. O esgoto doméstico, municipal e industrial contém uma grande quantidade de materiais inorgânicos, orgânicos e os microrganismos patogénicos. 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 oxigênio ou causar proliferação de algas capazes de espalhar várias doenças como, dermatite, câncer, febre tifoide, disenteria, diarreia, vômitos, ou podem interagir com desinfetantes nas estações de tratamento de água potável, formando produtos químicos secundários causadores de câncer (Microsse, 2022).

O aumento da salinidade e a acumulação de sódio deterioram o solo e diminuem a permeabilidade do solo, o que inibe a ingestão de nutrientes das culturas a partir do solo. Estas causas têm sido consideradas o impacto a longo prazo da reutilização das águas residuais na agricultura (Kesari et al., 2021).

2.1.4. Técnicas de tratamento de águas residuais

Devido à natureza dos contaminantes nas águas residuais, a composição varia muito consoante a fonte, pelo que, os problemas encontrados durante o tratamento de águas residuais geralmente são complexos, uma vez que o efluente contém vários tipos de poluentes, dependendo da sua origem (Crini & Lichtfouse, 2018). Assim, existem diferentes técnicas de tratamento que são aplicados de acordo com as características dos efluentes, podendo ser categorizados em três grupos principais, nomeadamente, Físicos, que representam um conjunto de tecnologias que são amplamente referidas como técnicas de separação sólido-líquido (sedimentação, Flotação, coagulação, Filtração), químicos (precipitação química, degradação química, adsorção, fotoquímica) e biológicos (processo de lamas activadas, filtros gotejantes, digestão anaeróbica) (Guaratini & Zanoni, 2000; Kumar & Lee, 2012; Smarzewska & Morawska, 2021).

2.1.5. Tratamento de água pelo método de adsorção

Adsorção é uma operação de separação onde moléculas tendem a concentrar-se na superfície do adsorvente como resultado da interação das forças de Van Der Waals que existem entre as moléculas (Ayub & Changani, 2014, Gawande et al., 2017). A absorvibilidade de um composto aumenta com o aumento do peso molecular, maior número de grupos funcionais, como ligações duplas ou compostos de halogênio, aumentando a polarização das moléculas (Aichour et al., 2022; Ujile, 2014). Este fenómeno é aplicado para reutilização de águas residuais. Por outro lado, a separação de uma ou mais das substâncias adsorvidas num sólido por meio de um fluido, gás ou líquido, de natureza diferente, constituiria a operação inversa da adsorção denominado dessorção sólido-gás ou sólido-líquido. O sólido no qual o componente transferível da fase fluida é retido é denominado adsorvente, enquanto o componente transferido da fase fluida para a superfície do adsorvente, que o retém, é denominado adsorvato (De la Cuesta, 2004).

Na adsorção do sistema sólido-líquido, a superfície do adsorvente apresenta ligações atómicas deficientes devido a distribuição desigual dos átomos e como resultado há um desequilíbrio das forças da superfície que cria o excesso da energia atractiva superficial (Seader et al., 2011).

2.1.5.1. Tipos de Adsorção

Dependendo do tipo de forças entre as moléculas de fluido e as moléculas do sólido, a adsorção pode ser classificada como adsorção física (adsorção de van der Waals) ou quimisorção (adsorção química). A adsorção física ocorre quando as forças atraentes intermoleculares entre as moléculas de um sólido e um líquido são maiores que as moléculas do próprio líquido. Como efeito, a adsorção resultante é como condensação, que é exotérmica e, portanto, é acompanhada por uma liberação de calor. A magnitude do calor da adsorção pode ser menor ou maior que o calor da vaporização e alterações com a extensão da adsorção (Ali & Gupta, 2007). À medida que a adsorção física ocorre, começa como uma monocamada, torna-se multicamada e, se os poros estiverem próximos do tamanho das moléculas, ocorre a condensação capilar e os poros se enchem de adsorvato (Seader et al., 2011). Consequentemente, a capacidade máxima de um adsorvente poroso pode estar mais relacionada ao volume de poros do que à área da superfície.

Por outro lado, a quimisorção envolve a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato em uma monocamada, geralmente com uma liberação de calor muito maior que o calor da vaporização. A quimisorção é um processo lento e irreversível. A presença das ligações químicas torna-o, factor determinante da catálise. A adsorção de um líquido é um fenômeno mais difícil de medir ou descrever experimentalmente. Quando o fluido é um gás, as experiências são conduzidas com gases puros ou com misturas. Entretanto, se o fluido é um líquido, não existe um procedimento simples para determinar a extensão da adsorção de um líquido puro, conseqüentemente, as experiências são realizadas apenas usando misturas líquidas, incluindo soluções diluídas (Seader et al., 2006; Ujile, 2014).

2.1.5.2. Factores que influenciam o processo de adsorção

O processo de adsorção é dependente de vários parâmetros tais como, pH, tempo de contacto, tamanho da partícula, área superficial do adsorvente, temperatura e Pressão. O pH da solução afecta tanto a química aquosa quanto os locais de ligação superficial dos adsorventes e à medida que o pH varia, as espécies em solução podem precipitar. O processo de adsorção aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui, porque a área superficial aumenta devido a diminuição do tamanho da partícula (Vidal et al., 2020). Para além disso, a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio reflete na capacidade máxima de adsorção do adsorvente sob as condições operacionais, pelo que afecta o processo de adsorção. O aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (França, 2016).

2.1.5.3. Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, de onde deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores dessa partícula (Ali & Gupta, 2007; França, 2016; Sarma et al., 2019). Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (Vidal et al., 2014).

- Transferência de massa externa: A qual corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;

- Difusão no poro: A qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- Difusão na superfície: A qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

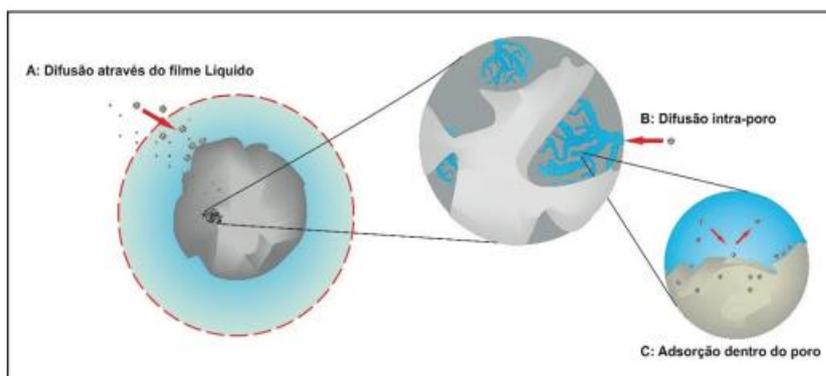


Figura 2: Etapas da cinética de adsorção (Adaptado de Vidal et al., 2020)

Para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, vários modelos cinéticos lineares são utilizados tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (De Oliveira et al., 2018; Rocha et al., 2012).

2.1.5.4. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração em partículas adsorventes a uma certa temperatura. Na adsorção, um equilíbrio de fase dinâmico é estabelecido para a distribuição do soluto entre o fluido (gás, vapor ou líquido) e a superfície sólida. Ao contrário do equilíbrio vapor-líquido e líquido-líquido, onde a teoria é frequentemente aplicada para estimar a distribuição de fases, nenhuma teoria aceitável foi desenvolvida para estimar o equilíbrio de adsorção fluido-sólido. Assim, é necessário obter dados de equilíbrio experimental para um soluto específico, ou misturas de solutos e solvente, e uma amostra do material adsorvente sólido real de interesse (Dabrowski, 2001; Gawande et al., 2017; Vadher, 2017). Um variedade de diferentes isotermas foram propostas, isotermas de Langmuir, Freundlich e BET, algumas das quais têm uma base teórica e outras são de natureza mais empírica.

2.1.5.5. Adsorventes

Os principais tipos de adsorventes em uso são: alumina activada, sílica gel, carvão ativado, zeólitos, argilas e adsorventes poliméricos. A maioria dos adsorventes são fabricados (como carvões activados), mas alguns adsorventes, como zeólitos e argilas, ocorrem naturalmente. Cada material possui características próprias, como porosidade, estrutura de poros e natureza de suas superfícies adsorventes (De la Cuesta, 2004; Vadher, 2017). Muitos materiais adsorventes, como carbonos, sílica géis e aluminas, são amorfos e contêm redes complexas de microporos, mesoporos e macroporos interconectados. Em contraste, os poros dos adsorventes zeolíticos têm dimensões precisas.

2.2. Argilas e argilominerais

O termo “argila” representa um material natural, terroso, macio, inorgânico e de granulometria fina, com partículas de fracção $<2\mu\text{m}$ que tem como característica a plasticidade, quando humedecida com teor adequado de água (Amosse, 2013; Venkatesha, 2015). Com base na definição padrão de mineral, as argilas são principalmente materiais inorgânicos, excepto a turfa, lama, e alguns solos que contêm grande quantidade de materiais orgânicos (naturais). Por outro lado, os argilominerais são um grupo de aluminossilicatos hidratados formados a partir do intemperismo e alteração dos minerais de silicatos hidratados, que ao serem aquecidos, perdem água adsorvida e constitucional, e ao serem submetidos a temperaturas altas, dão origem a materiais refratários (Rasera, 2011). Durante o intemperismo, o conteúdo de feldspato é distorcido pelo processo de hidrólise, resultando na formação de minerais argilosos, como caulinitas (os minerais primários nas argilas de caulim), esmectite (os minerais primários nas argilas bentoníticas), ilita e clorita (Uddin, 2018).

A composição química dos argilominerais consiste em sílica, alumina e água. A argila pode incorporar um ou mais minerais argilosos mesmo na presença de quantidades mínimas de quartzo (SiO_2), óxidos metálicos (Al_2O_3 , MgO , entre outros) e matéria orgânica. Uma das propriedades únicas dos argilominerais é a sua capacidade de adsorver e trocar iões, o que os torna importantes para diversas aplicações industriais e ambientais. Estes minerais são caracterizados por sua estrutura em forma de folha, composta por folhas tetraédrica e octaédrica conforme pode ser visto na Figura 3 (Amorim et al., 2006).

Nas folhas tetraédricas, o silício é cercado por quatro átomos de oxigênio partilhados em orientação tetraédrica. As folhas octaédricas são descritas por dois planos de hidroxilos compactados nos cantos com cátions no centro que ocupam sítios octaédricos entre os dois planos. Os cátions são geralmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , mas todos outros elementos de transição e Li são possíveis (Carlson, 2004).

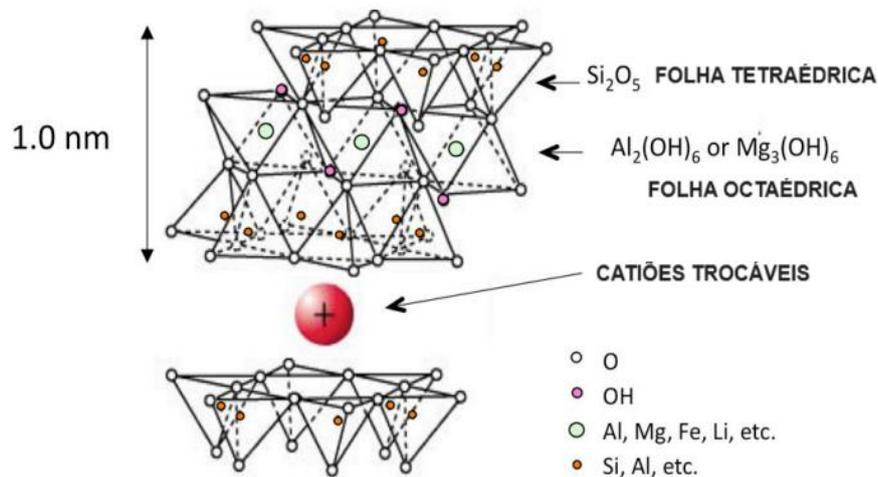


Figura 3: Estrutura de esmectites (Adaptado de Okada, 2018).

2.2.1. Bentonite

A bentonite é uma rocha argilosa importante encontrada na natureza. Pode ser definida como uma rocha constituída por um argilomineral do grupo de esmectites especialmente a montmorilonite, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (Silva & Ferreira, 2008; Uddin, 2018). Além da esmectite, a bentonite contém uma variedade de minerais, incluindo quartzo, calcita, feldspato e mica. A presença de tais minerais reduz o valor da bentonite de modo que a maior parte da bentonite de baixa qualidade não é adequada para aplicações industriais, como purificação de água (Gong et al., 2016).

Montmorilonite é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectites, cuja fórmula química geral é dada por $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lamelas, pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, 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 e são comuns a ambas as folhas (Laranjeira et al., 2010; Silva & Ferreira, 2008; Yaghmaeiyan et al., 2022). As camadas triplas estão unidas por ligações fracas, o que permite a separação com facilidade em condições apropriadas. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por moléculas de água adsorvidas e cátions trocáveis, tipicamente Na^+ ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nos sítios octaédricos do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ (Abderrahim et al., 2021; Laranjeira et al., 2010; Leite et al., 2008).

2.2.1.1. Aplicações

Em função das propriedades tais como elevada capacidade de troca iônica resultante de substituições isomórficas aliadas as características estruturais que permitem a intercalação de um número de compostos orgânicos e inorgânicos possibilitando a obtenção de produtos sob medida (*taylor made*) para um elevado número de usos industriais, as argilas esmectíticas, bentônicas ou montmoriloníticas possuem mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas (Silva & Ferreira, 2008). As propriedades especiais de bentonite (hidratação, inchamento, absorção de água, viscosidade, tixotropia), incluindo a reologia, resistência de ligação a seco, impermeabilidade, baixa compressibilidade, alta resistência ao cisalhamento e compressão, tornam-no material valioso para uma ampla variedade de usos e aplicações industriais (Macheca, 2012; Uddin, 2018).

As principais aplicações das bentonites podem ser divididas em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações que apresentam maior consumo de bentonite tais como, areias de fundição, materiais de vedação em engenharia civil, pelotização de minério de ferro e em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonite, como tintas, adesivos (em materiais asfálticos e látex), cerâmica, usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação (de água, vinhos e óleos). Na terceira, estão incluídas as novas tendências como, nanocompósitos, Engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas (Babahoum & Ould Hamou, 2021; Magandane, 2013).

2.2.1.2. Tipos de bentonites

As bentonites são atribuídos nomes de acordo com o tipo de catião predominante. Se o catião predominante é o Ca^{2+} , a argila é denominada de bentonite cálcica e se o catião é o Na^+ , recebe a denominação de bentonite sódica (Laranjeira et al., 2010). As bentonites de sódio e cálcio diferem-se no seu comportamento de hidratação devido à natureza diferente dos catiões trocáveis. A diferença no inchamento das montmorillonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atracção entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto o catião sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (Silva & Ferreira, 2008; Leite et al., 2008). Alguns tipos de bentonite ocorrem naturalmente na forma sódica ou cálcica, entretanto, quando na sua natureza encontra-se na forma cálcica, a bentonite sofre um processo de activação. A diferença de comportamento quando as bentonites sódica e cálcica estão em meio aquoso pode ser observada na Figura 4.

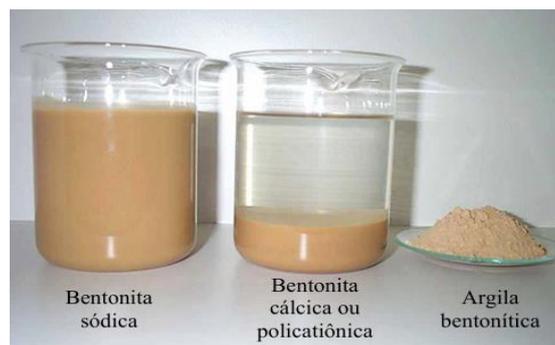


Figura 4: Bentonite em meio aquoso (Adaptado de Amorim et al., 2006)

Percebe-se que a bentonite sódica, após agitação e repouso, apresenta-se em um sistema homogêneo, no qual todas as suas partículas estão dispersas no meio líquido, e isto deve-se ao facto dos iões de sódio (Na^+) terem a tendência de hidratar-se no estado absorvido e assim permitir maior absorção de água e inchaço. Ao contrário, para a bentonite cálcica, as partículas apresentam-se floculadas, ou seja, observa-se nitidamente uma camada da bentonite depositada no fundo do recipiente e sobre essa uma camada de água (Amorim et al., 2006; Fernandes et al., 2023). A bentonite sódica tem, por esta razão, uma capacidade de absorção de água de 60–70% e a cálcica absorve apenas 20–30% (Praetorius & Schößler, 2017).

2.2.1.3. Propriedades da bentonite

2.2.1.3.1. Hidratação de bentonite

Na bentonite, os catiões trocáveis encontram-se na superfície das camadas. As camadas carregadas negativamente são mantidas juntas pelos catiões anexado na estrutura e pela força de atracção de Van Der Waals nesta distância. A intensidade do inchaço depende da carga da rede cristalina, da natureza dos catiões compensadores, das energias de hidratação envolvidas, da força iônica do meio circundante e da quantidade total de água (Gamoudi & Srasra, 2023).

A hidratação dos catiões deve-se à natureza hidrofílica da superfície (à polaridade das moléculas de água) de certas argilas, que mesmo sendo neutras electricamente, apresentam uma distribuição dipolar de cargas devido à presença de catiões hidratáveis nos espaços interlaminares. Após o contacto directo com água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, os catiões são hidratados e se ordenam num plano entre as esmectites e isto leva a um aumento de espaço entre as camadas, facto verificado na Figura 5 (Silva & Ferreira, 2008).

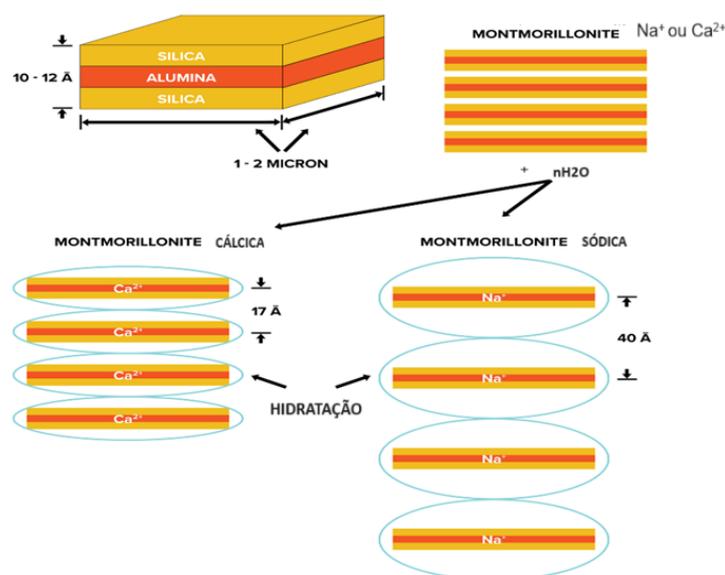


Figura 5: Estrutura de hidratação de montmorilonite (Adaptado de Babbage, 2023)

A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do catião adsorvido e da quantidade de água disponível (Amorim et al., 2006). Se o catião é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å a um máximo de 40 Å, se a argila for totalmente dispersa em meio líquido. No caso das argilas cálcicas ou policatiónicas, a quantidade

de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (Silva & Ferreira, 2008).

2.2.1.3.2. Capacidade de troca catiónica (CTC)

A CTC é uma propriedade importante que um determinado material apresenta quando está em contacto com catiões livres, pois é capaz de incorporá-los em sua estrutura, liberando outros catiões trocáveis e, pela troca de catiões pode-se modificar quimicamente, influenciando directamente nas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas (De Britto, 2013; Amosse, 2013).

A montmorilonite exhibe uma alta capacidade de troca de catiões, isto é, os catiões dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os catiões interlamelares podem ser trocados por outros catiões presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina da argila (Amosse, 2013). A CTC de uma esmectite é resultante do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas nos sítios tetraédricos e octaédricos, às ligações químicas quebradas nas arestas dos cristalitos ou tactóides e à interação dos catiões H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (Rodrigues et al., 2021).

2.2.1.4. Argilas organofílicas

A bentonite tem a capacidade de trocar os catiões com outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Quando na troca catiónica são usadas soluções de catiões orgânicos, a bentonite modificada é chamada de organobentonite ou bentonite organofílica. Bentonites organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonite sódica que é altamente hidrofílica. Devido ao seu carácter hidrofílico, requer modificação por intercalação com aminoácidos, adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono), assim como sais fosfónicos ou com tensioactivos catiónicos em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas para os tornar hidrofóbicos e organicamente compatíveis (Paiva et al., 2008). Nestas dispersões, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares, que são lamelas, devem estar totalmente separadas umas das outras, para facilitar a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de

troca de cátions, sendo as sódicas, as bentonites mais indicadas para as reacções de troca com os sais de amónio conforme pode ser visto na Figura 6 (Amorim et al., 2006).

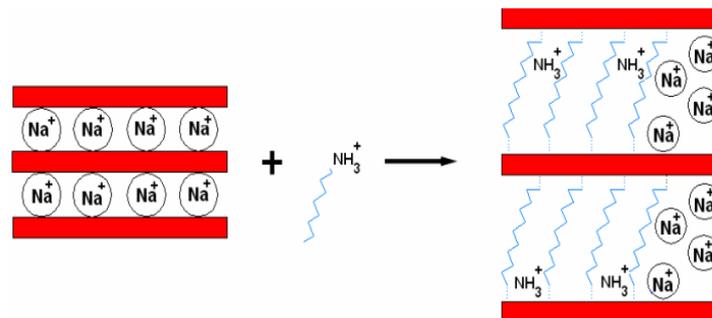


Figura 6: Modificação de superfícies de argila por meio de reação de troca iônica pela substituição dos cátions Na^+ por surfactante catiónico (Adaptado de Kaya, 2006).

Nas soluções aquosas de bentonites sódicas, a parte catiónica das moléculas do sal quaternário de amónio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica (Cardoso, 2005). Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica. Os íons de alquilamónio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, ficar inclinados como estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada, conforme ilustrado na Figura 7 (Paiva et al., 2008).

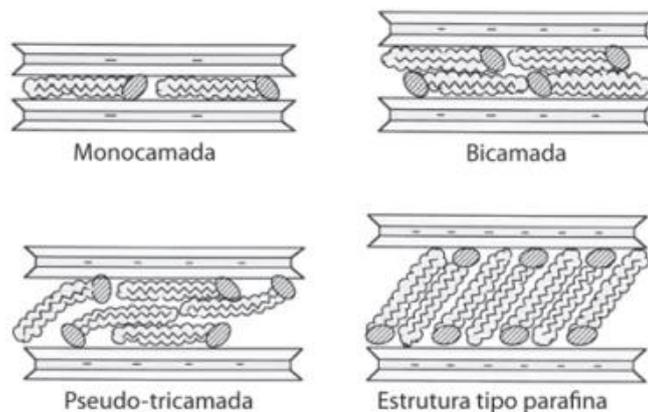


Figura 7: Orientações de íons alquil amónio entre galerias da argila (Adaptado de Paiva et al., 2008)

2.2.1.5. Surfactantes e os seus impactos negativos

Os surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas cujas moléculas possuem uma estrutura anfifílica, com cabeça hidrofílica polar, ionizada ou não, capaz de desenvolver interações ácido-base de Van der Waals, Lewis e possivelmente do tipo Coulomb quando uma função ionizável está presente. Esta parte hidrofílica tem afinidade por superfícies carregadas e por líquidos com forte caráter polar, como a água. A afinidade dessas moléculas de surfactante conduz sua montagem em uma ampla gama de estruturas, incluindo micelas reversas, mesofases cristalinas líquidas e vesículas. Os surfactantes possuem também uma parte apolar, tipicamente uma cadeia de hidrocarbonetos capaz apenas de interações de Van der Waals e, portanto, com pouca afinidade pela água. Esses conjuntos de surfactantes têm sido explorados como modelos para síntese de materiais nanoestruturados (Owoseni, 2023).

Os surfactantes são aplicados em uma ampla gama de aplicações, incluindo a formulação de detergentes, medicamentos, vacinas, tintas, cosméticos, dispersantes para derramamento de óleo, agentes avançados de recuperação de petróleo e produtos agroquímicos. No entanto, as preocupações sobre os potenciais impactos do surfactante na nossa vida cotidiana estimularam esforços recentes de investigação no desenvolvimento e aplicação de sistemas surfactantes ambientalmente benignos. Assim, fornece uma perspectiva mais personalizada sobre o desenvolvimento e aplicação de surfactantes eco-saudáveis (Gamoudi; & Srasra, 2023; Owoseni, 2023).

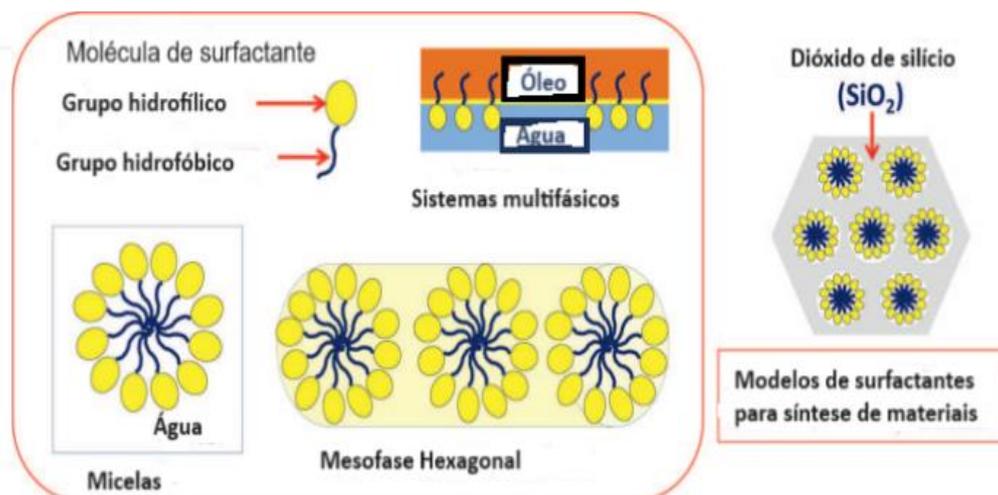


Figura 8: Estrutura de surfactantes (Adaptado de Owoseni, 2023)

2.3. Técnicas de caracterização de bentonite

Para obter informações definitivas sobre a composição mineralógica de uma bentonite em termos de constituintes argilosos, em especial o tipo de esmectite que compõe o material, a técnica DRX tem sido mais utilizada para a visualização da estrutura cristalina assim como a identificação das fases presentes através dos picos. Para argilas organofílicas, tem sido usada para certificar se houve a intercalação efectiva do agente modificador ou não através da comparação dos espaçamentos basais, portanto, a intensidade dos picos nos difratogramas de raios X reflecte a quantidade de minerais na amostra. O conhecimento da composição química é obtido com a técnica de FRX. A técnica FT-IR tem como objectivo principal a caracterização da estrutura e da composição química por meio da identificação de conjuntos moleculares que compõem o material em faixas específicas, servindo de suporte para os dados obtidos na DRX e FRX (Paiva et al., 2008).

A TGA é útil para avaliar a estabilidade térmica do material assim como permitir a visualização das etapas da decomposição da argila com o aumento da temperatura. Para a observação da estrutura, ou seja, a morfologia das partículas das argilas usa-se a MEV. Para argilas organofílicas, a MEV permite a realização de um estudo detalhado a respeito da estrutura, isto é, observação directa das características estruturais formadas durante a transformação de argilas sódicas em argilas organofílicas (Paiva et al., 2008; Rasera, 2011).

A medida da área específica de argilas é importante porque permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação de argila, porém é pouco relatada na literatura sobre argilas organofílicas. A obtenção da medida da área específica é baseada na análise de isotermas de adsorção-dessorção na temperatura de nitrogénio líquido e é geralmente obtida por dois métodos clássicos: Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o modelo de Langmuir (Paiva et al., 2008).

2.4. Poluentes da água

A poluição de água é um problema ambiental que ocorre quando há alterações na qualidade de água tornando-a imprópria para o consumo e prejudicial para organismos vivos que nele habitam. A poluição de água pode ser causada por uma variedade de contaminantes, desde os químicos, físicos incluindo biológicos. Os contaminantes

encontrados nas águas residuais são os metais pesados, pesticidas, insecticidas, detergentes, produtos farmacêuticos e corantes (Kumar & Lee, 2012).

2.4.1. Corantes

Corantes são substâncias coloridas usadas para dar cor permanente a outros produtos devido à presença de cromóforo e sua propriedade fixa ao ácido ou grupos básicos como OH, SO₃H, NH₂, NR₂. Seu uso é mais importante na coloração de papel, couro, cosméticos, plásticos, fibras têxteis e tecidos (Guaratini & Zanoni, 2000). Plantas, animais e minerais têm sido usados como fontes primárias de corantes ou pigmentos desde a antiguidade. As estruturas têm anéis aril com sistemas de elétrons deslocalizados, responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética que tem comprimentos de onda variados, com base na energia das nuvens de elétrons. Diversos tipos de corantes como a curcuma, urucum, vermelho 40, clorofila, azul de metileno e alaranjado de metilo podem ser encontrados em águas residuais, entretanto, os mais comuns são, o azul de metileno e alaranjado de metilo (Kumar et al., 2021).

2.4.1.1. Azul de metileno (AzMe)

O AzMe é um corante orgânico representativo e estável sob irradiação de luz visível. E, devido à sua estabilidade, não pode ser degradado eficientemente apenas pela fotólise ou catálise. É muito usado nas indústrias têxtil, farmacêutica, papel, tinturaria, impressão, tinta, medicina e alimentos (Franceschini et al., 2023).

O corante AzMe é responsável por causar efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Assim, o tratamento das águas residuárias contendo esse corante torna-se imprescindível, devendo ser devidamente tratada antes do despejo.

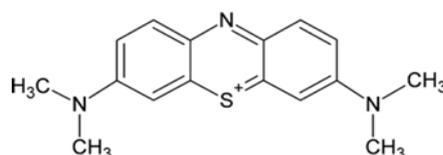


Figura 9: Estrutura molecular de Azul metileno (Adaptado de Franceschini et al., 2023)

2.4.1.2. Alaranjado de metilo (ALMe)

O ALMe é um corante sintético típico de natureza aniônica que possui ligações do tipo azo (-N=N-) junto à estrutura aromática, que de maneira geral apresenta alta estabilidade

a processos fotoquímicos e degradação por fatores naturais, implicando em uma considerável dificuldade no processo de remoção deste em águas residuais (De Sá et al., 2020). Normalmente, não é usado como corante, mas sim, é utilizado como indicador de pH (ponto de viragem pH 3,1- 4,4) nas titulações ácido-base em laboratórios. É amarelo em soluções básicas e vermelho em soluções ácidas (abaixo do pH 3,1). A mudança de cor deve-se à mudança na estrutura dos iões em meio ácido e básico. É sintetizado a partir do ácido sulfanílico diazotizado e N, N-dimetilanilina (Kumar et al., 2021).

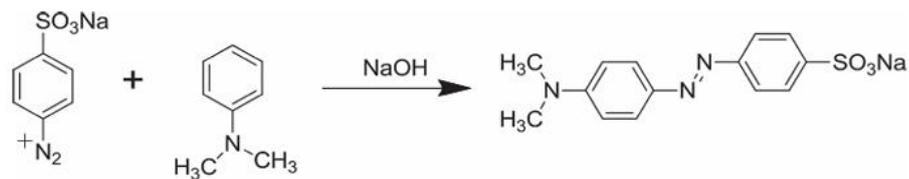


Figura 10: Síntese de ALMe (Adaptado de Kumar et al., 2021)

CAPÍTULO III

3. Parte experimental

3.1. Materiais

A amostra bruta da bentonite amarela, foi extraída no distrito de Namaacha, Província de Maputo, Moçambique.

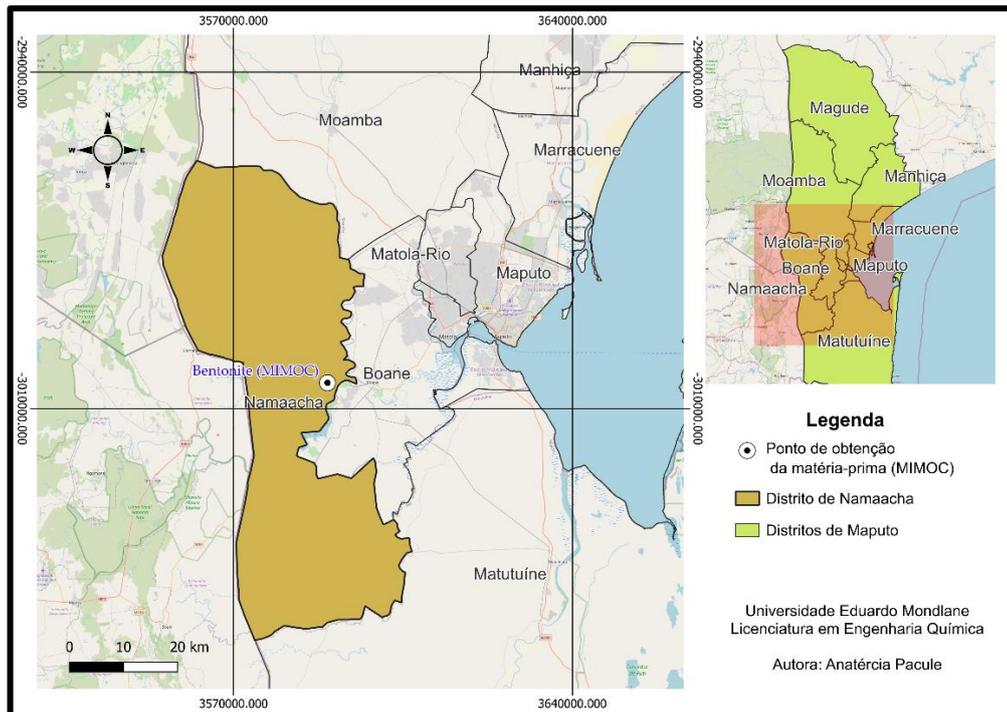


Figura 11: Localização da matéria-prima (Adaptado do QGIS)

As experiências foram feitas no laboratório da Faculdade de Engenharia – Universidade Eduardo Mondlane, Departamento de Engenharia Química. Os equipamentos, materiais, instrumentos e reagentes como, ácido acético, carbonato de sódio, polímero biodegradável (poliamida), azul de metileno e alaranjado de metilo foram disponibilizados pela Faculdade.

3.2. Métodos

Durante os ensaios experimentais foram seguidas as etapas mostradas na Figura 12:

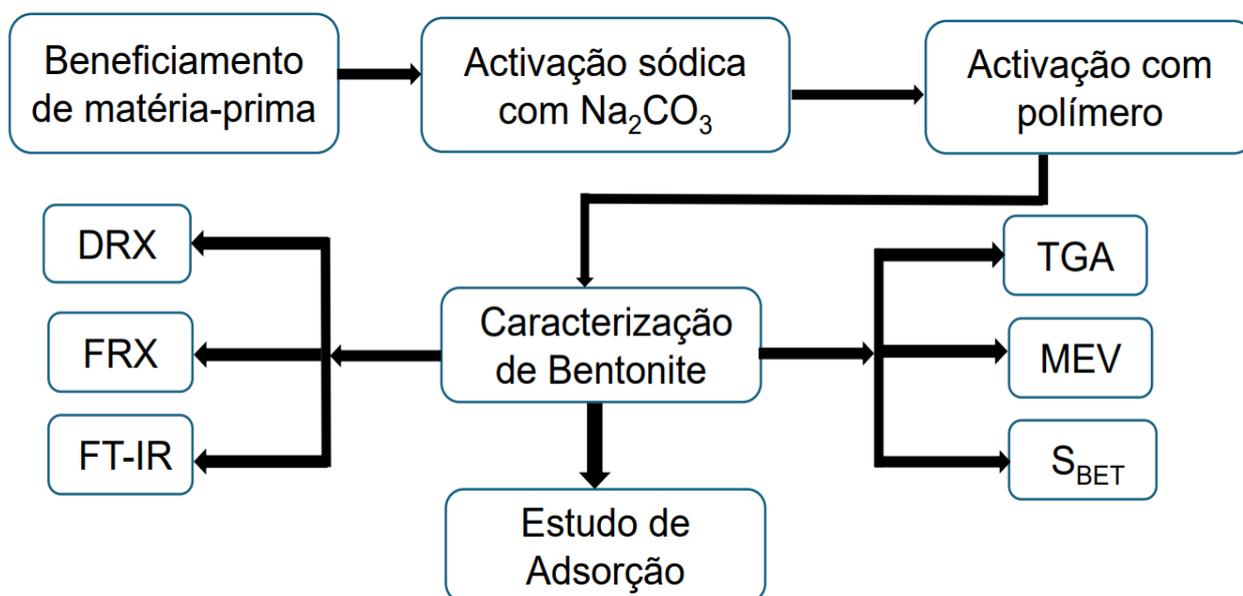


Figura 12: Diagrama de blocos das etapas das actividades feitas

3.2.1. Beneficiamento da Bentonite

A bentonite é frequentemente extraída de minas a céu aberto com diferentes profundidades de depósito e muitas impurezas. Portanto, a purificação é uma etapa necessária e crítica que garante a reprodutibilidade dos resultados e confere à bentonite as características que a tornam adequada para aplicações industriais. A Figura 13 mostra o processo de beneficiamento da bentonite.

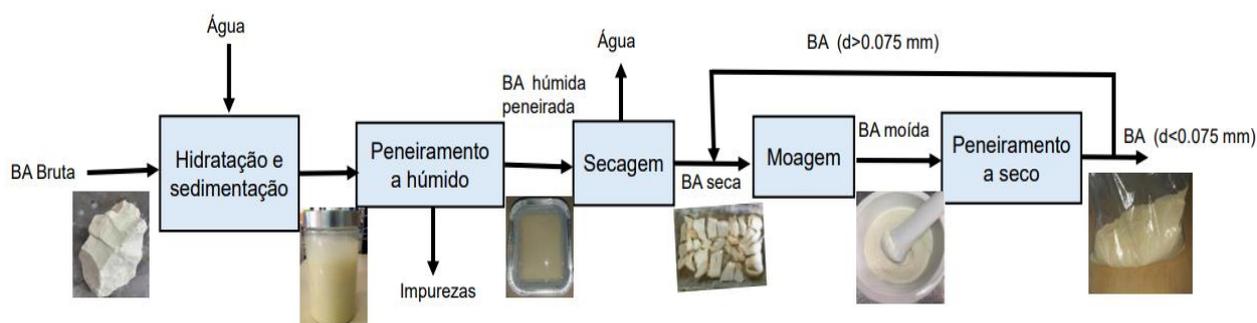


Figura 13: Fluxograma do processo de beneficiamento da bentonite

O beneficiamento da bentonite envolve um processo de purificação no qual as impurezas são removidas da bentonite bruta, resultando em partículas de argila com distribuição de

tamanho mais uniforme. A peneiração a seco e a húmido são os métodos tradicionais mais conhecidos para purificar argilas. Contudo, o método mais recomendado envolve a peneiração a húmido combinada com o processo de sedimentação. A escolha de peneiração a húmido deve-se ao facto deste método permitir uma redução significativa de perda do material assim como evitar com que as impurezas presentes na bentonite reduzam o tamanho no processo de trituração dificultando a sua separação. No processo de peneiramento a húmido (utilizando peneira com abertura de 75 μm), suspensões coloidais estáveis são formadas quando a bentonite é dispersa em água (na proporção de 1:5 em peso) por 24 h. Durante este processo, quaisquer impurezas de areia, quartzo, feldspato ou ferro não permanecerão suspensas e irão sedimentar rapidamente.

3.2.2. Activação sódica

A bentonite é geralmente encontrada na forma cálcica com menor CTC, propriedade essencial para muitas aplicações. Para melhorar a CTC, a activação sódica é um método promissor para enriquecer a bentonite com catiões de Na^+ sem quaisquer danos estruturais. Portanto, foi realizada a activação sódica nas fracções $<75\mu\text{m}$ obtidos após a remoção de impurezas de modo a transformar a bentonite cálcica em bentonite sódica por permuta iónica utilizando carbonato de sódio como agente activador.

Baseando-se no método usado pelo (Macheca et al., 2022) uma determinada quantidade de Na_2CO_3 foi dissolvido em água destilada num recipiente de 500 ml mantendo-se sob agitação por 10 minutos, para produzir 2% em peso solução de Na_2CO_3 . Em seguida a solução e a bentonite foi misturada usando um misturador de alta velocidade. A suspensão foi agitada a uma velocidade constante durante 3 horas a fim de garantir que o ião adequado a troca (Na^+) substitua o Ca^{2+} . Durante activação espera-se que a temperatura eleve devido agitação térmica e o calor libertado na reacção sódica, fazendo com que cerca de 2.5% da água evapore no final do processo de agitação térmica. Como forma de compensar a água evaporada e manter a concentração de bentonite adiciona-se água destilada suspensão. Para reduzir o excesso de iões de Ca^{2+} dispersos, a suspensão foi lavada e filtrada com água destilada e secou na estufa a 60 °C durante 48h. Após a secagem a amostra foi triturada e peneirada com crivo de 75 μm .

3.2.3. Activação com polímero

Após o processo de activação sódica a amostra foi levada para o processo de organomodificação através do contacto da suspensão da bentonite com uma solução polimérica de acordo com o método proposto pelo (Macheca, 2016; Macheca et al., 2014) associado com (Tabana et al., 2020) . A poliamida de ácido graxo foi usada como agente modificador da superfície da argila.

A preparação das argilas organofílicas ocorreu em duas etapas. As duas etapas seguiram o procedimento típico de preparação das argilas organofílicas à base de poliamidas baseando-se em (Macheca, 2016; Macheca et al., 2014).

Na primeira etapa foram preparadas três amostras, onde uma quantidade de 100 g 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 2.5, 5.0 e 7.5% em 41 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 correspondente a 2.5, 5.0 e 7.5% em peso foi adicionada 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 7 dias a fim de eliminar o ácido acético em excesso. 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. As amostras produzidas foram secas em estufa a 60 °C por 24 h.

Para a segunda etapa, seleccionou-se a melhor concentração do polímero com auxílio da técnica de DRX para avaliação das condições de preparação, ou seja, optimização dos parâmetros envolvidos no processo da modificação, nomeadamente, a temperatura e o tempo de residência. Através do planeamento estatístico de ensaios, produziram-se nove amostras variando a temperatura (30-90°C) e o tempo de residência (30-90 mim).

3.2.4. Técnicas de caracterização de argilas

A composição elementar das amostras de argila foi determinada por FRX. O instrumento Thermo Fisher ARL Perform'X Sequential FRX com o software Uniquant 5 foi utilizado

para a recolha dos dados. A análise elementar principal foi realizada em esferas fundidas, que foram obtidas moendo as amostras num recipiente de moagem de carboneto de tungsténio para atingir tamanhos de partículas <75 µm e secadas a 100°C antes de as torrar a 1000°C para determinar os valores de perda por ignição. Em seguida, 1 g de amostra foi misturado com 6 g de fluxo de tetraborato de lítio e fundido a 1050°C para formar uma esfera de vidro fundido estável.

A análise de DRX foi conduzida num difratómetro de pó PANalytical X'Pert Pro FRX com um detector X'Celerator e fendas de recepção fixas e de divergência variável com radiação Co-K α filtrada por Fe ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). A mineralogia foi determinada através da seleção do padrão de melhor ajuste da base de dados ICSD para o padrão de difração medido, utilizando o software X'Pert High Score Plus 5.1. As quantidades relativas de fase (% em peso da porção cristalina) foram estimadas através do método de Rietveld.

A TGA foi realizada num instrumento Perkin Elmer Pyris 4000 TGA utilizando o método dinâmico. Cerca de 15 mg da amostra foram colocados em recipientes abertos de alumina de 150 µL. A temperatura foi variada de 25 a 900 °C a uma velocidade de 10 °C min⁻¹ com um fluxo de ar a uma velocidade de 50 mL min⁻¹. Um microscópio eletrónico 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. Os espectros de FT-IR foram registados num espectrómetro SHIMADZU 700 a 4000 cm⁻¹, utilizando uma média de 32 varreduras e uma resolução de 2 cm⁻¹.

A área superficial específica foi determinada utilizando azoto e o método BET a temperaturas de azoto líquido com um analisador de superfície e tamanho de poro Quantachrome NOVA touch LX2. Antes das medições, as amostras foram degaseificadas sob vácuo a 100 °C durante 24 h. O tamanho de partícula e o volume de poros e os resultados de histerese também foram obtidos a partir das análises BET.

3.2.5. Estudo de adsorção

O estudo de adsorção foi feito pelo processo de adsorção em batelada com auxílio de barra e agitador magnético para facilitar o contacto entre a argila e o poluente de acordo com o método de (Ndalamba et al., 2023).

Soluções aquosas de azul de metileno e alaranjado de metil com concentrações variadas foram preparadas diluindo as quantidades apropriadas de solução-mãe de 100 mg/L com água destilada, conforme ilustra a Figura 14.



Figura 14: Soluções de azul de metileno e alaranjado de metil preparadas a 5, 10, 15, 20, 30 e 100 mg/l, respectivamente

Para determinar a relação entre a concentração dos poluentes e absorvância foram feitas as curvas de calibração e podem ser encontradas na Figura 15, de modo a permitir a conversão dos sinais medidos em concentrações precisas dos poluentes. O comprimento de onda utilizado foi de 665 nm para AzMe e 462 nm para ALMe.

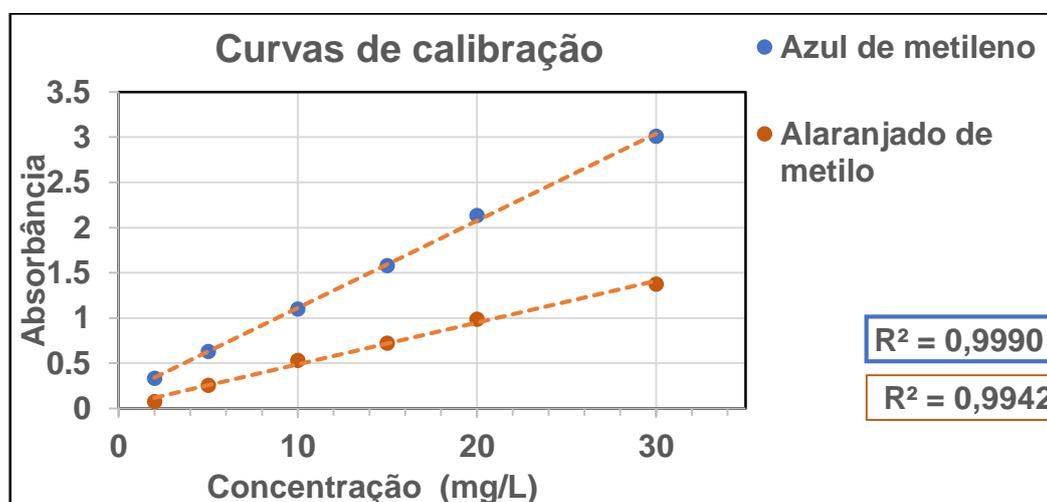


Figura 15: Curvas de calibração de azul de metileno e alaranjado de metilo

Para determinar a carga óptima do adsorvente a ser usado, uma concentração de azul de metileno e alaranjado de metil de 10 mg/l foi estabelecida, variando a quantidade do adsorvente de 0,1 a 1.5 g de argila organomodificada a 5% em peso. Como forma de avaliar o melhor desempenho das argilas organomodificadas, um estudo comparativo foi conduzido usando argilas modificadas de forma diferente usando a quantidade óptima

em cada poluente. O efeito do pH inicial na remoção de poluentes foi investigado em uma faixa de pH de 1 a 10. O pH foi ajustado usando ácido sulfúrico (18,4 M) e hidróxido de sódio (1 M). Um estudo da cinética foi feito coletando volumes de amostra em intervalos de tempo predeterminados. As isotermas de adsorção foram determinadas sob as condições ótimas para cada poluente, com concentrações variando de 5 a 30 mg/L. As alterações na concentração de poluentes foram monitoradas usando um espectrofotômetro UV-Vis. A Figura 16 mostra o processo de tratamento da água.

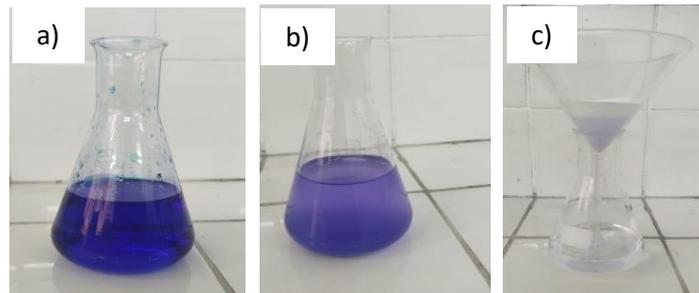


Figura 16: Solução antes da introdução do adsorvente (a), depois de introdução de argila (b) e após a filtração (c)

A eficiência da adsorção (R) e a capacidade de adsorção (q) foram determinadas usando as equações (1) e (2). Onde C_0 , C_t , C_e (mg/L), V (L) e m_{ads} (g) representam a concentração inicial do soluto, concentração a um determinado tempo, a concentração de equilíbrio, volume da solução tratada, massa do adsorvente, respectivamente.

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m_{ads}} \quad (2)$$

Para estudos cinéticos foram usadas as equações (3), (4) e para as isotermas de adsorção as equações (5) e (6).

Pseudo primeira ordem: $\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ (3)

Pseudo segunda ordem: $\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ (4)

Langmuir: $q = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ (5)

Freundlich: $q = k_F C_e^{1/n}$ (6)

q_e , q_t e q_{max} : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio, no tempo t e capacidade máxima, respectivamente (mg/g). k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) são constantes da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem respectivamente. k_F e k_L são coeficientes de adsorção de Freundlich e Langmuir, e n é um parâmetro adimensional, que indica a afinidade do solo pelo soluto.

CAPÍTULO IV

4. Apresentação e Discussão de Resultados

4.1. Difracção de raios X

A Figura 17 mostra os padrões de DRX de argila natural peneirada a húmido (a) e (b) das argilas tratadas com carbonato de sódio e poliamida em diferentes concentrações.

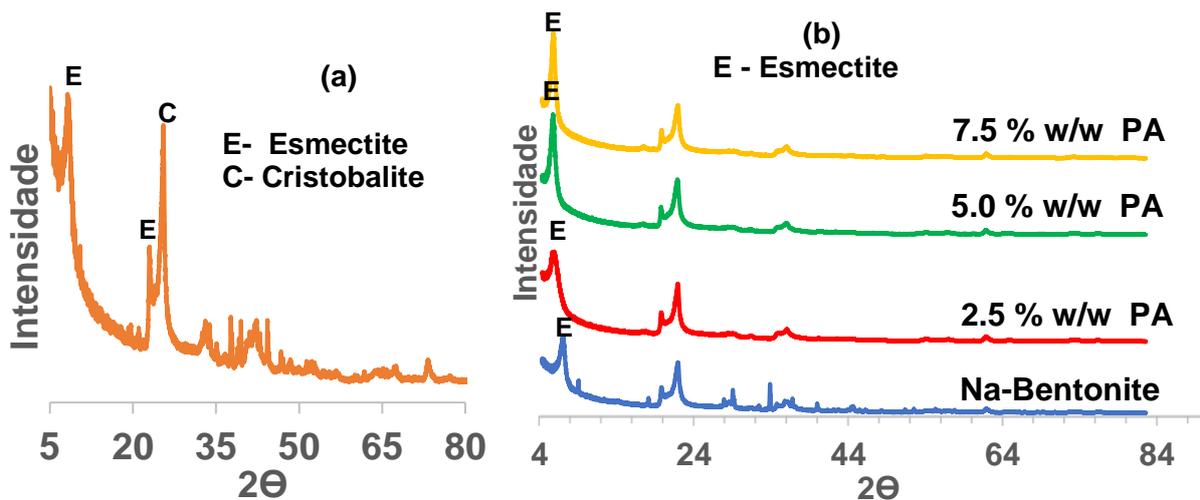


Figura 17: Padrões de difracção de raios-X da (a) argila natural e das (b) modificadas com sódio e polímero nas concentrações de 2.5, 5.0 e 7.5 %w/w

Analisando os padrões de DRX obtidos na figura acima, verifica-se que todas as argilas exibem um padrão consistente de picos. Notavelmente, existe ausência de uma série de picos agudos ou largos nas argilas tratadas com Sódio e poliamida em comparação com a argila natural. Isso está tipicamente associado a substâncias argilosas altamente cristalinas. Portanto, é evidente que o material carece de um elevado grau de cristalinidade após a modificação química. Além disso, a ausência de picos largos nos espectros de DRX sugere também que o material não é amorfo, reforçando a noção de um material estruturado, embora menos cristalino (Ndalamba et al., 2023). O espectro da argila natural mostra picos com muitas vibrações. Este facto pode estar associado à presença de defeitos cristalinos na argila cálcica e essas vibrações reduzem com modificação química.

O pico (001) usado para identificar as esmectites nas argilas encontra-se na posição $2\theta = 7.274^\circ$ e corresponde a uma distância basal 14.1 Å para a bentonite sódica. Para

argilas modificadas o pico encontra-se na posição 5.860, 5.794 e 5.728° correspondente a distância interplanar de 17.5, 17.7 e 17.9 Å para 2.5, 5.0 e 7.5% de PA, respectivamente. O valor da distância interplanar sugere caracterizar a bentonite sódica como tendo uma mistura de catiões trocáveis monovalentes/divalentes, pois segundo (Inglethorpe, 1993), espaçamento basal d_{001} , de uma esmectite saturada com catiões trocáveis divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) é de 15.4 Å, enquanto para uma esmectite saturada com catiões trocáveis monovalentes (Na^+) é de 12.6 Å. Para esmectites tendo uma mistura de catiões trocáveis monovalentes/divalentes, o espaçamento basal d_{001} está entre 15.4 e 12.6 Å. Esse pico sofre deslocamento de posição quando incorpora matéria orgânica (poliamida) (Mariani et al., 2013). Portanto, o deslocamento do pico da montmorilonite para a esquerda e conseqüentemente o aumento do espaçamento basal sugere haver uma efectiva intercalação dos catiões quaternários de amónio nas argilas tratadas e, portanto, a obtenção da argila organofílica (Macheca, 2012).

4.2. Análise Química de Fluorescência de Raios-X

Tabela 1: Composição química da bentonite amarela natural (Expresso em percentagens de massa relativa)

Compostos	Composição (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Fracção	68.7	9.74	2.32	0.35	0.24	0.76	2.05	0.01	0.12	0.01

A Tabela 1 apresenta a composição química da amostra em estudo. Uma análise dos resultados indica que a bentonite amarela de Namaacha apresenta altos teores de SiO₂ (> 68%) seguido de Al₂O₃ (> 9%). Este facto pode estar relacionado com o aumento da sílica livre ou com a aumento do teor da MMT. Além disso é notável excessivamente baixo teor de Al₂O₃ em relação à SiO₂, que é o principal indicador da MMT (Magandane, 2013).

Nos valores obtidos desta análise verifica-se também a concentração de óxidos de ferro, cálcio, magnésio e sódio, compostos típicos da bentonite, com um teor elevado de oxido férrico (Fe₂O₃), facto já esperado devido a coloração amarela da argila. O aumento de óxido de alumínio nas amostras aumenta a refratariedade, enquanto o aumento de ferro,

magnésio, cálcio e sódio a diminuem. Em contrapartida, a redução de sílica na amostra também reduz a refratariedade causando, portanto, o balanceamento da refratariedade das amostras analisadas mostrando que a composição química contribui para suportar altas temperaturas sem prejudicar significativamente outras propriedades físico-químicas, como a plasticidade ou compactação (Chegatti, 2012). Verifica-se ainda baixo teor de sódio pois a bentonite de Namaacha encontra-se na forma cálcica.

4.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de bentonite sódica e argilas bentoníticas modificadas foram registados na gama de 4000-700 cm^{-1} e são reportados na Figura 18.

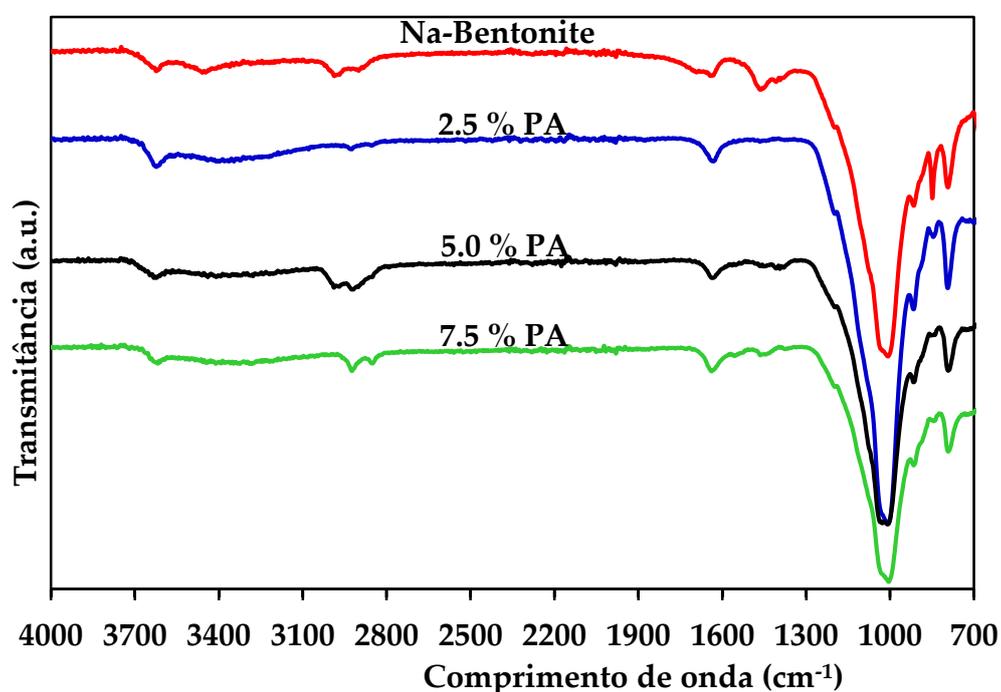


Figura 18: Espectros de FT-IR da argila bentonítica sódica e modificada

Tanto as argilas modificadas assim como sódica apresentaram o estiramento OH relacionado à água de hidratação na gama 3620-3670 cm^{-1} , envolvendo as contribuições dos grupos OH coordenados a diferentes cátions octaédricos (Silva Filho et al., 2021). As duas bandas 2840 e 2910 cm^{-1} que apareceram mais visíveis nos espectros das argilas modificadas a 5.0% e 7.5% w/w PA foram atribuídas ao grupo CH_2 das moléculas da poliamida, evidenciando a efectiva organofilização da argila sódica (Paiva et al., 2008). A banda em 1633 cm^{-1} pode ser utilizada também como parâmetro no estudo de intercalação e modificação da argila. Nesta banda observa-se os mesmos modos

vibracionais, que ocorrem na região de 3620- 3640 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento $\text{Al}_2\text{-OH}$ (Mariani et al., 2013). As bandas intensas em 995-1030 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento Si-O (Dutta & Singh, 2015).

As bandas entre 845-850 cm^{-1} e 820-835 cm^{-1} correspondem à deformação angular $\text{Al}_2\text{-OH}$ e, por ser pouco intensa, porém bem definida, indica presença de pouco Fe^{+3} e Mg^{+2} . O espectro confirma o predomínio de Al-O nos sítios octaédricos (Silva Filho et al., 2021).

A posição das bandas também é dependente da quantidade de alumínio tetraédrico, quanto de Fe^{+3} e Mg^{+2} octaédricos. Variações nas concentrações desses elementos podem causar deslocamento na posição da banda. O ferro e o magnésio deslocam a banda para números de onda menores, à medida que sua concentração aumenta, enquanto o alumínio desloca para números de onda maiores (Pecharsky, 2009). Na banda de 790-795 cm^{-1} tem um pico que pode ser associado a uma interação Al-Mg-OH, devido ao fato da argila conter pouco ferro (Pecharsky, 2009).

4.4. Análise Termogravimétrica

As curvas de TGA da amostra da bentonite natural peneirada a húmido e as modificadas com polímero em diferentes concentrações são mostradas na Figura 19.

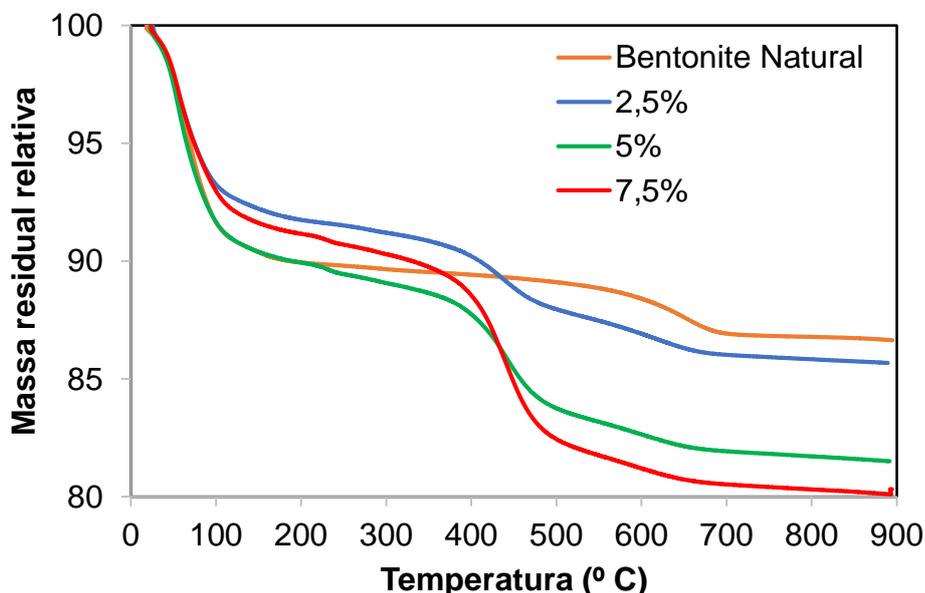


Figura 19: Curvas da análise termogravimétrica para bentonite natural, 2.5 %w/w PA, 5.0 %w/w PA e 7.5 %w/w PA

As análises foram realizadas com faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente a 900 °C. As análises termogravimétricas de alta resolução realizadas em montmorilonite natural e modificada com polímero biodegradável mostraram que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: A primeira etapa observada a partir da temperatura ambiente, atribuída à perda de massa devido à evaporação de moléculas de água que são adsorvidas nos catiões interlamelares da bentonite (Xi et al., 2004) A segunda etapa que representa a desidratação das moléculas de água do retículo cristalino na faixa de temperatura de 90-410 °C atribuída à perda de água dos catiões interlamelares como Na⁺, Ca²⁺, entre outros. Nesta etapa verifica-se que a bentonite natural tem uma faixa mais prolongada de temperatura, facto já esperado porque a bentonite de Namaacha encontra-se na forma cálcica que é mais cristalino em comparação com as argilas modificadas fazendo com que a movimentação da água pelos interstícios da argila seja lenta e levar mais tempo para a remoção da mesma.

O processo de decomposição ocorreu entre 420-650 °C, portanto, nesta etapa verifica-se uma maior decomposição com aumento da concentração de polímero. A argila organomodificada a 2,5% w/w de PA não se verifica grande diferença com a bentonite natural, entretanto as argilas organomodificadas a 5% e 7,5% w/w mostram maior perda de massa, e, isto pode estar associado a decomposição térmica da poliamida usado como organomodificador, facto sustentado pelo Microsse (2022).

Na quarta etapa, correspondente a faixa de temperatura acima de 700 °C ocorre uma perda ligeira de massa associado a desidroxilação de OH da argila.

4.5. Microscopia Electrónica de Varredura

As micrografias obtidas na Figura 20 ilustram um exemplo de avaliação da morfologia de argilas sódica e organofílicas, modificadas com polímero biodegradável. A micrografia da argila bentónica sódica sugeriu menor quantidade de agregados. No entanto, após a incorporação do polímero, a quantidade de agregados aumentou e a estrutura da argila tende a formar camadas sobrepostas empilhadas. Isso deve-se ao facto de a poliamida ter capacidade de neutralizar a carga negativa mantendo as camadas mais próxima, conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula e reduz a área disponível à medida que se aumenta a concentração de poliamida, facto verificado na Tabela 2 (Praus, 2006). Com aumento da concentração de poliamida verifica-se também uma cor mais

esbranquiçada que deve estar associado a remoção de íons de Fe. Isso pode ser verificado melhor nas micrografias modificadas a 2.5% (a), 5% (b) e 7.5% (c) w/w de PA.

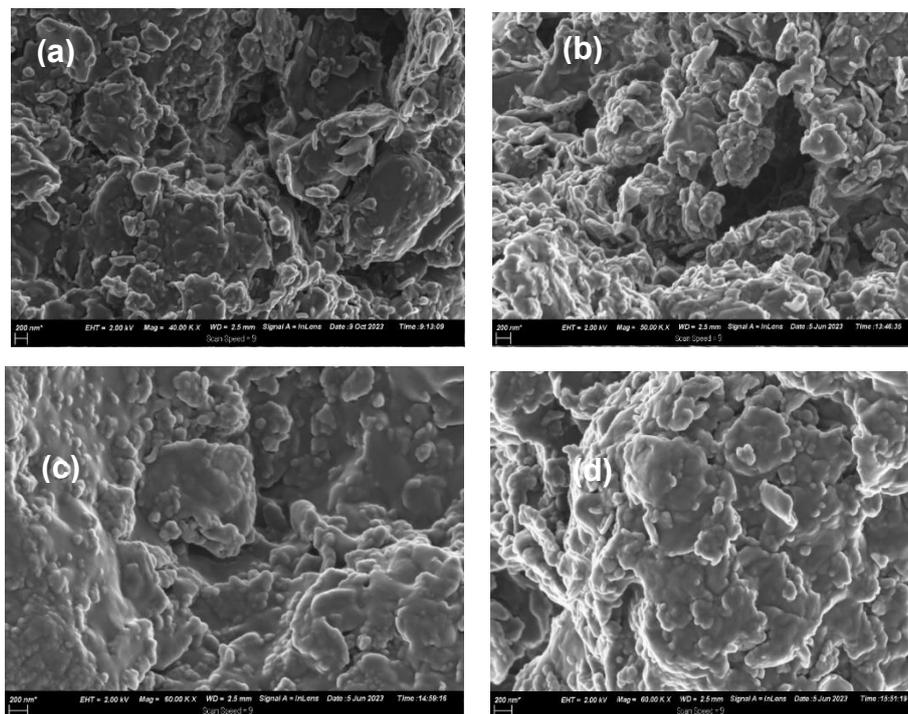


Figura 20: Micrografias da bentonite activada com 2 %w/w de Na_2CO_3 (a) e das argilas modificadas com polímero nas concentrações de 2.5 % (b), 5.0% (c) e 7.5 %w/w PA (d)

4.6. Determinação de Área Superficial por Método BET

Tabela 2: Dados da área superficial, tamanho da partícula e volume dos poros para bentonite sódica e modificada com polímero.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Tamanho da partícula (nm)	Volume dos poros (cm^3/g)
Na-Bentonite	37.24	73.24	0.116
2.5 wt.% PA	54.23	50.02	0.147
5.0 wt.% PA	42.59	64.02	0.129
7.5 wt.% PA	31.69	86.05	0.109

Portanto a partir da Tabela 2, verifica-se que o tratamento da argila bentonítica com polímero provoca alterações na área superficial, tamanho das partículas e volume dos poros. A remoção de íons metálicos como Fe, Al e Mg na folha octaédrica cria vazios na estrutura, resultando no aumento da porosidade e da área superficial (Venkatesha,

2015). Entretanto, à medida que se aumenta a concentração do polímero reduz a área disponível e volume dos poros pois a presença do polímero aumenta a atracção entre as camadas fazendo com que se forme maior quantidade de agregados, ou seja, aumenta o tamanho de partículas. Os resultados encontrados na literatura mostram que pode ocorrer aumento da área específica em alguns casos, mas há uma tendência de redução da área específica das argilas após tornarem-se organofílicas (Paiva et al., 2008). Isso ocorre porque os agregados dos sais quaternários de amônio impedem a entrada de moléculas de nitrogênio. Isso confirma o carácter hidrofóbico das argilas (Yilmaz, 2004). 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, 2006). Após a caracterização usando as técnicas anteriormente descritas, fez-se um ensaio preliminar de tratamento de água, onde a argila modificada com a concentração de 5% em peso do polímero mostrou-se mais eficiente. Conforme foi descrito na secção 3.2.3, após a seleção da melhor concentração foi feito um planeamento estatístico de ensaios para efeitos de optimização. Portanto, toda a discussão da secção a seguir é feita a volta das amostras resultantes deste processo de optimização.

4.7. Estudo de adsorção

4.7.1. Efeito da carga do adsorvente

A Figura 21 mostra a eficiência de adsorção de ALMe e AzMe usando argilas modificadas a 5 % em peso de poliamida sob agitação durante 60 min.

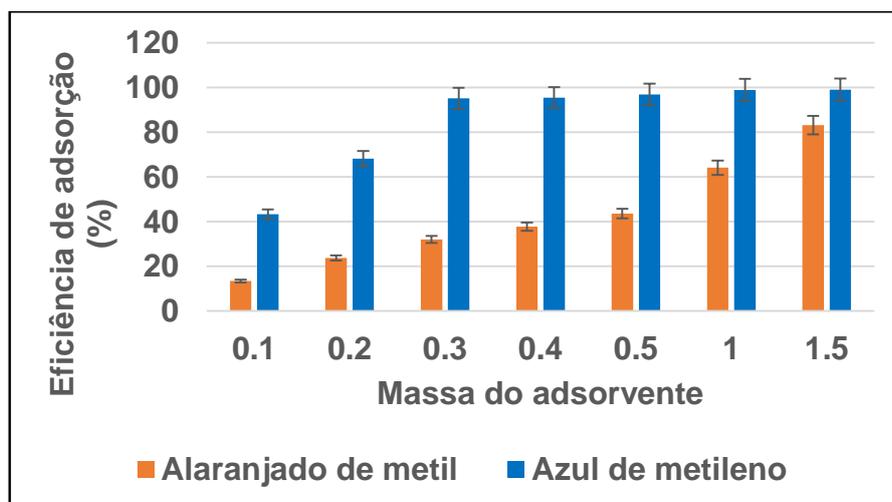


Figura 21: Efeito da massa do adsorvente no processo de adsorção com C_0 de 10 mg/l

O aumento da eficiência de adsorção é proporcional ao aumento da massa do adsorvente em ambos poluentes, entretanto argilas organofílicas mostram-se mais eficientes na remoção de AzMe em comparação com ALMe, pois até 0.3 g do adsorvente consegue-se remover até 95% de azul de metileno enquanto para o ALMe até a uma quantidade correspondente a 1.5 g consegue-se remover apenas 82% o que demandaria grande quantidade do adsorvente para remover o ALMe de forma eficiente. Este facto deve-se as ligações envolvidas entre as duas substâncias. O AzMe apresenta ligações de hidrogénio que são muito fracas em comparação com as ligações iónicas envolvidas no ALMe. Para além disso, a bentonite tem um pH alcalino e o AzMe é extremamente ácido (De Lima, 2020). Isto cria atracções eletrostáticas entre as cargas positivas do corante e a superfície negativa do adsorvente. Permitindo assim a maior remoção do corante.

4.7.2. Efeito de temperatura e tempo de residência

Os resultados da activação polimérica a diferentes temperaturas e tempo de residência mostraram que todas as argilas modificadas têm uma eficiência de adsorção acima de 90% da concentração inicial (10mg/l). Este facto é justificado pela elevada capacidade de troca catiónica (64meq/100g) encontrada quando activação sódica é realizada com 2% de Na_2CO_3 a 45 °C durante 3 horas, assim como a maior redução da concentração inicial dos poluentes encontrado quando as argilas são organomodificadas com 5% de peso de poliamida (Microsse, 2022).

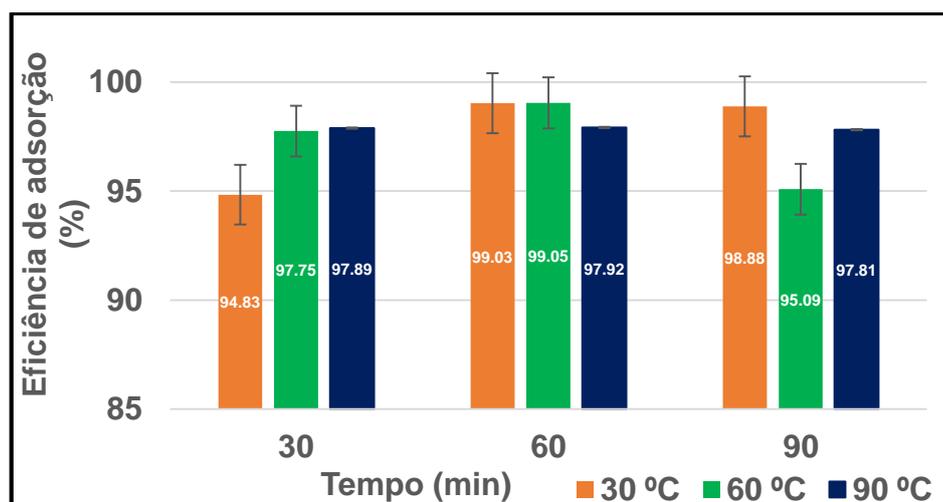


Figura 22: Eficiência de adsorção para argilas organomodificadas a diferentes temperaturas e os tempos de residência usando 0,3 g do adsorvente

Na figura 22 verifica-se um aumento da capacidade de adsorção a medida que se aumenta a temperatura, porém a 90 °C mostra que já não é eficaz pois ocorre uma ligeira redução da capacidade de adsorção. Facto esperado, pois, os estudos mostram que a síntese das argilas organofílicas na faixa de temperatura de 60 a 80 °C pode aumentar a velocidade da reacção, mas acima dessas temperaturas pode causar degradação dos sais de amónio e promover a redução da capacidade de retenção das moléculas na superfície (Paiva et al., 2008).

O tempo de contacto também é variável. Para processos convencionais sob condições normais de pressão e temperatura pode levar até três dias, em alguns métodos pode reduzir até um dia sem comprometer a qualidade das argilas (Pereira et al., 2007). Entretanto dos resultados obtidos na Figura 22 mostram que a variação da temperatura reduz o tempo de contacto. As argilas sintetizadas a 60 °C durante 60 min mostram-se mais eficiente, mas por questões económicas, a síntese durante 30 min a 60 °C é aceitável pois não há um aumento considerável quando é comparada com argilas sintetizadas a 60 °C durante 60 min.

4.7.3. Cinética de adsorção

A modelação da taxa de adsorção e o estabelecimento da dependência temporal sob várias condições de processo é crucial para aplicações práticas de adsorção, incluindo o controlo de processos. Neste caso, a evolução cinética de adsorção de AzMe para a fase sólida pode ser visualizada na Figura 23.

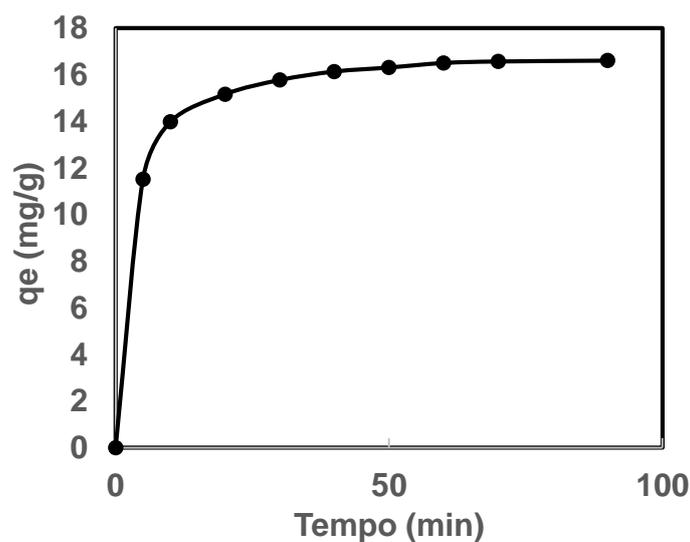


Figura 23: Evolução da capacidade de adsorção com o tempo

O estudo da cinética revelou que a percentagem de remoção de AzMe pela argila bentonítica modificada aumentou rapidamente e de forma constante nos primeiros 10 min. A partir dos 20 min começou a aumentar de forma ligeira e após 60 min ocorreu o equilíbrio no sistema. Isso sugere que o adsorvente tem maior velocidade de remoção do AzMe.

Os dados experimentais para a cinética foram ajustados aos modelos representados nas equações (3) e (4). Os resultados são apresentados na Figura 24, e os parâmetros para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão resumidos na Tabela 3.

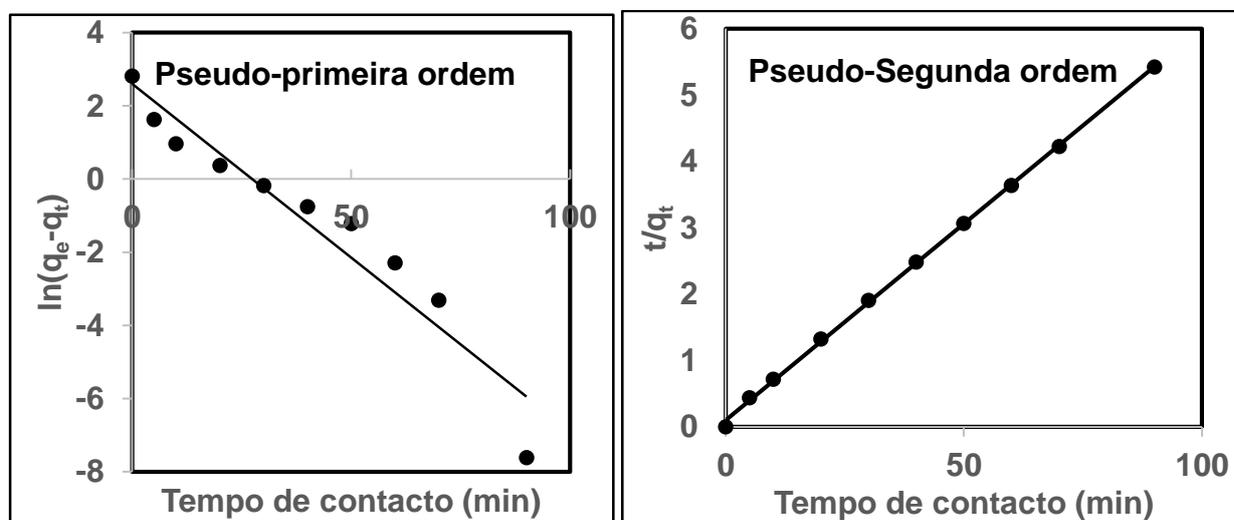


Figura 24: Modelos cinéticos

Comparando os coeficientes de correlação dos dois modelos verifica-se que o modelo pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com coeficiente de correlação igual a 0.9995. O valor de q_e calculado pelo modelo correspondente a 16.8919 mg/g foi próximo ao experimental de 16.9502 mg/g, como esperado para um modelo bem ajustado. Isso implica que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de locais desocupados na superfície adsorvente. Confirma também o mecanismo doador-aceitador de elétrons previsto para a adsorção de substâncias orgânicas na superfície da bentonite porque o modelo de pseudo segunda ordem envolve forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (Yilmaz, 2004).

Tabela 3: Parâmetros da cinética de adsorção de AzMe

Parâmetros	AzMe
Pseudo-primeira ordem	
q_e (mg/g)	16,6089
k_1 (min^{-1})	0.0950
R^2	0.9252
Pseudo-segunda ordem	
q_e (mg/g)	16,8919
k_2 (g/mg.min)	0.0348
R^2	0.9995

4.7.4. Equilíbrio de adsorção

A Figura 25 mostra dados experimentais no equilíbrio obtidos a uma carga do adsorvente fixa e com variação de concentração inicial.

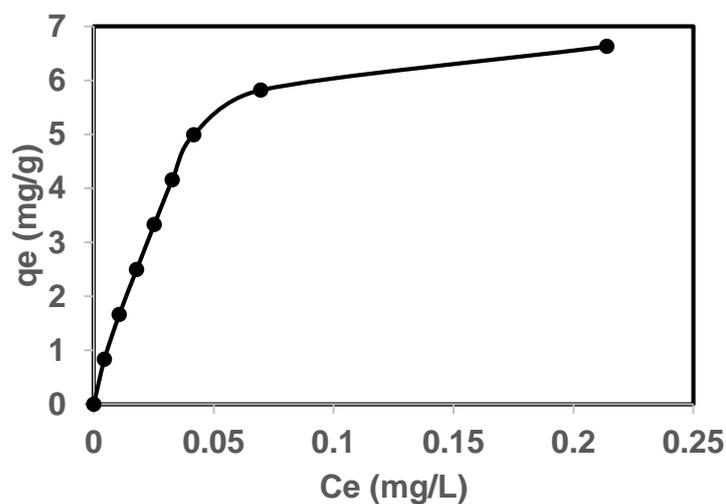


Figura 25: Curva de equilíbrio de adsorção de AzMe com carga de 0.3 g, pH de 10 durante 90 min, variando a C_0 de 5 a 40 mg/L

Os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir foram utilizados para determinar o modelo mais adequado para descrever o mecanismo de interação entre os

adsorvatos e a argila modificada. O comportamento dos modelos linearizados está apresentado na Figura 26.

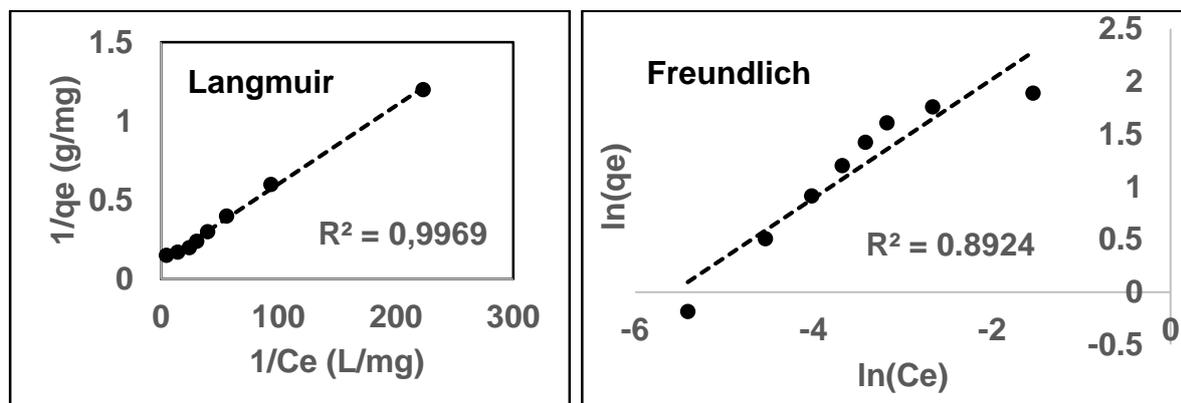


Figura 26: Isotermas de adsorção

Verificou-se que os dados de equilíbrio se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, como evidenciado pelos coeficientes de correlação (R^2) de 0,9969 em comparação com 0,8924 para a isoterma de Freundlich. Aos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno.

Parâmetros	AzMe
Langmuir	
Q_{max} (mg/g)	9,2593
K_L (L/mg)	22,0408
R^2	0.9969
Freundlich	
n	1.7687
k_F	23.3804
R^2	0.8924

Para além do facto de determinação (R^2), a constante **n** é um dos parâmetros que também é usado para encontrar o modelo ajustado aos dados experimentais, portanto, segundo (Linhares et al., 2010), quando $n=1$, todos os sítios energéticos se equivalem e

os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir e o valor de n encontrado no presente estudo igual a 1.7687 ainda é aceitável para a adequação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. A alta capacidade de retenção de AzMe na superfície da argila deve estar associado ao maior conteúdo de matéria orgânica presente na camada superficial do adsorvente.

CAPÍTULO V

5. Conclusões e Recomendações

5.1. Conclusões

- A DRX mostrou que o grau de intercalação do polímero nas galerias das amostras da argila preparadas na primeira etapa é praticamente independentemente da concentração do polímero.
- O estudo preliminar mostrou que a concentração de 5% teve maior eficiência no tratamento de água tanto para o azul de metileno como para o alaranjado de metilo;
- Após a etapa de optimização, o processo de adsorção mostrou-se ser influenciado pela carga do adsorvente, tendo sido mais eficiente na remoção de adsorção de azul de metileno com 0.3 g em comparação com o alaranjado de metilo que se mostrou pouco eficiente com 1.5 g;
- As variáveis temperatura e tempo de contacto afectam directamente as propriedades finais das argilas organofílicas, a capacidade de intercalação e a estabilidade térmica, tendo se mostrado mais eficiente com 99,05% de eficiência de adsorção a uma temperatura de 60 °C e tempo de residência de 60 min, mas para questões económicas é aceitável a síntese de argilas a 30 °C durante 60min;
- Os dados de adsorção ajustaram-se melhor com a isoterma de Langmuir e o modelo cinético pseudo-segunda ordem, indicando mecanismos de adsorção em monocamada e quimissorção;
- O estudo mostrou que o uso das argilas organofílicas à base de polímero biodegradável usado no presente trabalho pode ser uma alternativa viável para as argilas organofílicas convencionais.

5.2. Recomendações

- Estudo de análises termodinâmicas de modo a compreender os sistemas químicos e físicos que ocorrem no processo de adsorção;
- Estudo da possibilidade de reciclagem e reutilização do adsorvente de modo a evitar o desperdício do adsorvente e melhorar a viabilidade do processo de adsorção;

- Estudos mais aprofundados que ajudem a melhorar a eficiência na remoção de alarajado de metilo;

Referências bibliográficas

1. Agarwal, S. D. S. S. S. (2022). Challenges in management of domestic wastewater for sustainable development. In *Urban water crisis and manegment* (3rd ed., Vol. 6, pp. 531–552).
2. Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H., & Djafer Khodja, H. (2022). Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: Characterization, adsorption properties and reuse studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1).
3. Alexandre, M. H. M., Paiva, P. R. P., & Ferreira, A. M. (2012). *Avaliação do grau de purificação de argila esmectita aplicando DRX combinada com o método RIETVELD*.
4. Ali, I., & Gupta, V. K. (2007). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661–2667.
5. Amoatey, P., Bani, R., & Richard Bani, P. (2011). *Wastewater Management 20 Wastewater Management*.
6. Amorim, L. V., Dantas Viana, J., Farias, K. V., Rocha Barbosa, M. I., & Ferreira, C. (2006). Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. *Revista Matéria*, 11(1), 30–40.
7. Amosse, A. J. (2013). *Intercalação directa dos insecticidas fenitrotião, malatião e pirimifos metílico na bentonite de Boane*.
8. Asaduzzaman. (2017). *Handout on: Introduction to sewage treatment*.
9. Ayub, S., & Changani, F. (2014). *Adsorption process for wastewater treatment by using coconut shell*. 4, 21–34.
10. Babahoum, N., & Ould Hamou, M. (2021). Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications. *BMC Chemistry*, 15(1).
11. Bhatia, D. S. N. R. S. J. K. R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(19), 1836–1876.
12. Capra, L., Manolache, M., Ion, I., Stoica, R., Stinga, G., Doncea, S. M., Alexandrescu, E., Somoghi, R., Calin, M. R., Radulescu, I., Ivan, G. R., Deaconu, M., & Ion, A. C. (2018). Adsorption of Sb (III) on oxidized exfoliated graphite nanoplatelets. *Nanomaterials*, 8(12).

13. Cardoso, J. J. B. (2005). *Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios x*. Universidade Federal de Rio de Janeiro.
14. Carlson, L. (2004). *Bentonite Mineralogy Part 1: Methods of Investigation-a literature Review Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites*.
15. Chegatti, C. (2012). *Estudo da influência da bentonita presente nas areias descartadas de fundição na contaminação do solo e águas subterrâneas*.
16. Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). *Wastewater Treatment: An overview* (pp. 1–21).
17. Dabrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice. In *Advances in colloid and interface science* (1st ed., pp. 196–202).
18. De Britto, R. R. L. (2013). Estudo da Aplicação da diatomita da Bahia na Composição de “Pet Litter.” In *XV Jornada de Iniciação Científica* (pp. 1–7).
19. De la Cuesta, P. J. M. M. E. R. (2004). *Operaciones de Separación en Ingeniería Química: Métodos de cálculo* (I. Capella, Ed.; Vol. 4).
20. De Sá, M. L., Nobre, F. X., de Matos, J. M. E., & Santos, M. R. M. C. (2020). Removal of methyl orange in aqueous medium by h-MoO₃ microcrystals obtained by hydrothermal microwave method. *Cerâmica*, 66(378), 197–207.
21. Dos Reis, J. M., Aguiar, A. B. S., Freitas, G., Vassoler, V. C., Barros, G. V. L., Santos, G. E., Ramirez, I., & Rodriguez, R. P. (2022). Técnicas de remoção de metais de águas residuárias: uma revisão de literatura. *Research, Society and Development*, 11(2), e5251126100.
22. Durán-Jiménez, G. ; M. V. H. M.-M. M. A. ; B.-P. A. ; R.-V. N. A. (2014). Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 199, 99–107.
23. Dutta, A., & Singh, N. (2015). Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3876–3885.
24. Fernandes, E. F. dos S., Aguiar, E. S., Lima, É. K. A. de, Alves, K. E. da S., Farias, J. R. de S., Almeida, Y. B. A. de, Alves, M. E. R., Silva, H. de J. B. da, Braga, A. do N. S., & Santos, V. B. dos. (2023). Argila bentonita: uma breve revisão das propriedades e aplicações. *Research, Society and Development*,

25. França, A. M. de M. (2016). *Adsorção e pré-concentração dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4A.*
26. Gamoudi, S., & Srasra, E. (2023). *Modification of Clay Minerals by Surfactant Agents: Structure, Properties, and New Applications.*
27. Gamoudi, S., & Srasra, E. (2023). *Modification of Clay Minerals by Surfactant Agents: Structure, Properties, and New Applications* (pp. 1–18).
28. Gawande, S. M., Belwalkar, N. S., & Mane, A. A. (2017). Adsorption and its Isotherm –Theory. *International Journal of Engineering Research*, 6(6), 312.
29. Geary, P. M. (2018). *Domestic Wastewater-Treatment and Re-use.*
30. Gong, Z., Liao, L., Lv, G., & Wang, X. (2016). A simple method for physical purification of bentonite. *Applied Clay Science*, 119, 294–300.
31. Grassi, M. T. (2001). *As águas do planeta Terra.* 31–33.
32. Guaratini, C. C. I., & Zanoni, M. V. Boldrin. (2000, January 23). Textile dyes. *Quimica Nova*, 71–78.
33. Inglethorpe, S. D. J., M. D. J., H. D. E. and B. A. J. (1993). Industrial Mineral Laboratory Manual-Bentonite. *British Geological Survey Technical Report WG/93/20.*
34. Kaya, E. D. (2006). *Development of layered silicate / epoxy nanocomposites.*
35. Kesari, K. K., Soni, R., Jamal, Q. M. S., Tripathi, P., Lal, J. A., Jha, N. K., Siddiqui, M. H., Kumar, P., Tripathi, V., & Ruokolainen, J. (2021). Wastewater Treatment and Reuse: A Review of its Applications and Health Implications. In *Water, Air, and Soil Pollution* (Vol. 232, Issue 5, pp. 1–26). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.
36. Kılıç, Z. (2020). The importance of water and conscious use of water. *International Journal of Hydrology*, 4(5), 239–241.
37. Kumar, A., Dixit, U., Singh, K., Gupta, S. P., & Beg, M. S. J. (2021). Structure and Properties of Dyes and Pigments. In *Dyes and Pigments - Novel Applications and Waste Treatment* (pp. 1–8).
38. Kumar Reddy, D. H., & Lee, S. M. (2012). Water Pollution and Treatment Technologies. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 02(05).
39. Laranjeira, E., Pinto, M. R., Rodrigues, D. P., Costa, B. P., & Guimarães; (2010). Modificação química de bentonite para uso em efluentes industriais. In *9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.*

40. Leite, I. F., Raposo, C. M. O., & Silva, S. M. L. (2008). Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, *54*, 303–305.
41. Linhares, L. A., Filho, F. B. E., De Bellis, V. M., Dos Santos, E. A., & Ianhez, R. (2010). *Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros*. 303–314.
42. Macheca, A. D. (2012). *Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno/bentonite organofílica de Moçambique*. Universidade Federal De Santa Catarina Centro Tecnológico.
43. Macheca, A. D. (2016). *Preparation and properties characterization of polyamide/clay bio-nanocomposites*. University of Pretoria.
44. Macheca, A. D., Mapossa, A. B., Cumbane, A. J., Sulemane, A. E., & Tichapondwa, S. M. (2022). Development and Characterization of Na₂CO₃-Activated Mozambican Bentonite: Prediction of Optimal Activation Conditions Using Statistical Design Modeling. *Minerals*, *12*(9).
45. Macheca, A. D., Gnanasekaran, D., & Focke, W. W. (2014). Surfactant-free dimer fatty acid polyamide/montmorillonite bio-nanocomposites. *Colloid and Polymer Science*, *292*, 669–676.
46. Magandane, J. B. (2013). *Remoção de impurezas não esmectíticas da bentonite de Boane*.
47. Mariani, F. Q., Villalba, J. C., & Anaissi, F. J. (2013). Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, *5*(4), 251.
48. Microsse, D. N. (2022). *Síntese e caracterização de argilas organofílicas à base de polímeros biodegradáveis e sua aplicação como materiais adsorventes para o tratamento de águas residuais*.
49. Ndalamba, N., Luposo, C., & Tichapondwa, S. (2023). *Remediation of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Systems Using Yellow Mozambican Bentonite Clay*.
50. Oliveira, F. M., Coelho, L. M., & de Melo, E. I. (2018). Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye. *Revista Matéria*, *23*(4).

51. Owoseni, O. (2023). *Surfactants-Bridging Fundamental Concepts with Emerging Perspectives*.
52. Pabbati, R., Jhansi, V., & Reddy, K. V. (2021). *Conventional Wastewater Treatment Processes* (pp. 455–479).
53. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; & Díaz, F. R. V. (2008). Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*, 54, 213–226.
54. Pecharsky, V. K.; Z. P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (2nd ed.).
55. Pereira, K. R. O., Rodrigues; M G F, & Valenzuela Diaz; F R. (2007). *Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos*. 2, 1–08.
56. Praetorius, S., & Schößler, B. (2017). *Bentonite Handbook: Lubrication for Pipe Jacking* (E. Wilhelm & Sohn, Eds.). British Library.
57. Praus, P. T. M. T. S. R. M. (2006). Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 29–36.
58. Ramos, A. D. S., Oliveira, V. D. P. S. de, & Araújo, T. M. de R. (2019). Qualidade da água: parâmetros e métodos mais utilizados para análise de água de recursos hídricos superficiais. *Holos Environment*, 19(2), 205.
59. Rasesa, L. G. (2011). *Avaliação do depósito e das propriedades tecnológicas das bentonites de Melo, Uruguai*.
60. Rocha, O. R. S., Elisandra Do Nascimento, G. E., Campos, N. F., Da Silva, V. L., Menezes, M. M., & Duarte, B. (2012). Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r. In *Quim. Nova* (Vol. 35, Issue 7).
61. Rodrigues, A. O., Angélica, R. S., & Paz, S. P. A. (2021). Cationic differentiation of bentonites by infrared: A study of the hydration effects of exchangeable cations. *Química Nova*, 44(3), 272–277.
62. Sarma, G. K., Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2019). Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 26, Issue 7, pp. 6245–6278). Springer Verlag.

63. Seader, J. D., Henley, E. J., & Wiley, J. (2006). *Separation process principles second edition*.
64. Seader, J. D., Henley, E., & Roper, D. _Keith. (2011). *Separation process principles: Chemical and Biochemical Operations* (J. Welter & D. Matteson, Eds.; 3rd ed., Vol. 3).
65. Silva Filho, E. A., D'Agostini Vazzoler, F. S., Vazzoler, H., Uliana, F., & Valenzuela Diaz, F. R. (2021). Organophilic clays and their application in atrazine adsorption. *Cerâmica*, 67(382), 158–163.
66. Silva, R. V., & Ferreira, H. C. (2008). Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3(2), 26–35.
67. Silva, Veloso, S. F., Brandão, A. C. T., Dias, L. L.; & Silva, R. G. C. (2017). Estudo da adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em carvão ativado obtido a partir da torta de buriti (*mauritia flexuosa*). *Megatendências: Desafios e Oportunidades Para o Futuro Da Química*.
68. Skibinski, K., Smith, P., Cross, D., & Skidmore, B. (2015). *Introduction to Wastewater Management*.
69. Smarzewska, S., & Morawska, K. (2021). Wastewater treatment technologies. *Handbook of Advanced Approaches Towards Pollution Prevention and Control*, 1, 3–32.
70. Stefano, T. S. D. S. A. M. D. S. W. L. (2019). Utilização do biopolímero de celulose para a aplicação na adsorção de corantes em meio aquoso. *Disciplinarum Scientia*, 71–84.
71. Tabana, L., Tichapondwa, S., Labuschagne, F., & Chirwa, E. (2020). Adsorption of phenol from wastewater using calcined magnesium-zinc-aluminium layered double hydroxide clay. *Sustainability (Switzerland)*, 12(10).
72. Tilley, E. A., Zurich, E., Ulrich, L., & Luthi, C. (2014). *Compendium of Sanitation Systems and Technologies* (2nd ed.). ResearchGate.
73. Tramontin, D. P., Peterson, M., Pizzolo, J. P., & Pizzolo, J. P. (2019). Adsorção do corante básico (azul de metileno) por carvão ativado preparado a partir de finos de carvão.

74. Uddin, F. (2018). *Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization*. In *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*.
75. Ujile, A. A. (2014). *Adsoption in Chemical engineering unit operations, synthesis and basic design calculations* (pp. 113–115).
76. Urbano, S. (2017, March 15). *China abre sua 1ª usina de tratamento de águas residuais industriais*.
77. Vadher, J. (2017). *Introduction to Biomass adsorvent: Types of adsorption and adsorbents*.
78. Venkatesha, N. J. (2015). *Pore architecture modulated clays and zeolites as solid acid catalysts for selected organic reactions*. Visvesvaraya Technological University.
79. Vidal, C. B., Raulino, G. S. C., Da Luz, A. D., Da Luz, C., Do Nascimento, R. F., & De Keukeleire, D. (2014). Experimental and theoretical approach to multicomponent adsorption of selected aromatics on hydrophobically modified zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(2), 282–288.
80. Vidal, C. B., Raulino, G. S. C., do Nascimento, R. F., & Clecius, A. A. (2020). *ADSORÇÃO Aspectos teóricos e aplicações ambientais* (J. M. De Albuquerque, Ed.; 2nd ed.).
81. Xi, Y., Ding, Z., & Frost, R. L. (2004). Structure of organo-clays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Science*, 277(1), 116–120.
82. Yadav, S. K., D. S. R., S. B. P. (2022). Carbon nanotube incorporated eucalyptus derived activated carbon-based novel adsorbent for efficient removal of methylene blue and eosin yellow dyes. *Bio-Resource Technology*, 344, 126–231.
83. Yaghmaeiyan, N., Mirzaei, M., & Delghavi, R. (2022). Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: A review. *Results in Chemistry*, 4.
84. Zagklis, D. P., & Bampos, G. (2022). Tertiary Wastewater Treatment Technologies: A Review of Technical, Economic, and Life Cycle Aspects. In *Processes* (Vol. 10, Issue 11). MDPI.

Apêndices

Anexo 1: Planeamento estatístico de ensaios

(1) – Temperatura (°C)

(2) – Tempo de contacto (min)

Tabela A1-1: Valores reais das variáveis independentes

Variáveis	Z ₁	Z ₂
Z _{i,0}	60	60
Δ _i	30	30
Z _{i,1}	90	90
Z _{i,2}	30	30

$$N_i = mc + 2n + mo \quad \text{onde, } mc = 2^n, \quad mo = 1 \text{ e } \alpha = (2^n)^{1/4}$$

$$N_i = 2^2 + 2 \times 2 + 1 = 9$$

Tabela A1-2: Planeamento estatístico de ensaios para modelo de 2ª ordem

N _i	X ₀	X ₁	X ₂	Z ₁	Z ₂
1	1	+	+	90	90
2	1	-	+	30	90
3	1	+	-	90	30
4	1	-	-	30	30
5	1	+α	0	110.45	60
6	1	-α	0	9.55	60
7	1	0	+α	60	110.45
8	1	0	-α	60	9.55
9	1	0	0	60	60

Anexo 2: Estudo do processo de adsorção

Tabela A2-1: Dados para curva de calibração de AzMe

Concentração (mg/L)	Absorbância de Azul de metileno				Se
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{médio}	
2	0.3332	0.3331	0.332	0.3328	0.0007
5	0.6301	0.6366	0.6223	0.6297	0.0071
10	1.0986	1.0987	1.0988	1.0987	0.0003
15	1.6109	1.6101	1.6099	1.6103	0,0005
20	2.1411	2.1457	2.1451	2.1453	0.0003
30	3.0099	3.0146	3.0037	3.0094	0.0055

Tabela A2-2: Dados de curva de calibração de ALMe

Concentração	Absorbância de alaranjado de metilo				Se
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{médio}	
2	0.0739	0.0740	0.0738	0.0739	0.0001
5	0.2560	0.2559	0.2559	0.2559	0.00006
10	0.5309	0.5310	0.5311	0.5310	0.0001
15	0.7205	0.7205	0.7204	0.7205	0.00006
20	0.9853	0.9852	0.9853	0.9852	0.00006
30	1.3721	1.3723	1.3722	1.3722	0.0001

Tabela A2-3: Resultados de investigação da quantidade óptima para a remoção de ALMe

Massa do adsorvente (g)	Alaranjado de metilo					
	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs _{média}	Conc. final	Eficiência (%)
0.1	0.4599	0.4598	0.4599	0.4599	8.6555	13.45
0.2	0.4051	0.4052	0.4051	0.4051	7.6253	23.75
0.3	0.3659	0.3657	0.3610	0.3642	6.7947	32.05
0.4	0.3304	0.3305	0.3303	0.3304	6.2234	37.77
0.5	0.2993	0.2995	0.2994	0.2994	5.6395	43.61
1	0.1907	0.1906	0.1906	0.1906	3.5908	64.09
1.5	0.0808	0.0808	0.0808	0.0808	1.6822	83.18

Tabela A2-4: Resultados de investigação da quantidade óptima para a remoção de AzMe

Massa do adsorvente (g)	Azul Metileno					Eficiência (%)
	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs _{média}	Conc. Final	
0.1	0.7139	0.7139	0.7149	0.7142	5.6715	43.28
0.2	0.3831	0.3529	0.3128	0.3496	3.1813	68.19
0.3	0.0508	0.0508	0.0509	0.0508	0.4835	95.16
0.4	0.0486	0.0492	0.0488	0.0489	0.4580	95.42
0.5	0.0319	0.032	0.0318	0.0319	0.3180	96.82
1	0.0108	0.0109	0.0108	0.0108	0.1080	98.92
1.5	0.0096	0.0095	0.0096	0.0096	0.0954	99.05

Tabela A2-5: Resultados de investigação do melhor adsorvente das argilas sintetizadas a diferentes condições de temperatura e tempo de residência

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Azul de metileno					
		Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs _{média}	Conc. Final	Eficiência (%)
30	30	0.0373	0.0372	0.0372	0.0372	0.3705	96.29
	60	0.0024	0.0026	0.0028	0.0026	0.0259	99.74
	90	0.0079	0.0078	0.0077	0.0078	0.0778	99.22
60	30	0.0417	0.0402	0.0403	0.0407	0.4061	95.94
	60	0.0182	0.0184	0.0187	0.0184	0.1838	98.16
	90	0.0304	0.0384	0.0377	0.0355	0.3539	96.46
90	30	0.0519	0.0523	0.0512	0.0518	0.5164	94.84
	60	0.0237	0.0239	0.0239	0.0238	0.2376	97.62
	90	0.0573	0.0574	0.0574	0.0574	0.5719	94.28

Tabela A2-6: Resultados de cinética de adsorção e de adequação dos modelos cinéticos

Tempo (min)	Azul de metileno						Pseudo 1ª ordem	Pseudo 2ª ordem
	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs. média	Conc. Final	q _t	ln(qe-qt)	t/qe
0	3.0548	3.0368	3.0673	3.0529	100	0	2.8099	0
5	3.0968	3.0967	3.0965	3.0967	30.8699	11.5217	1.6267	0.4340
10	1.6176	1.6177	1.6176	1.6176	16.1258	13.9790	0.9669	0.7154
20	0.9072	0.9007	0.9007	0.9029	9.0005	15.1666	0.3662	1.3187
30	0.5359	0.5360	0.5359	0.5359	5.3426	15.7762	-0.1831	1.9016
40	0.3169	0.3168	0.3169	0.3169	3.1588	16.1402	-0.7578	2.4783
50	0.2125	0.2124	0.2123	0.2124	2.1174	16.3138	-1.2203	3.0649
60	0.0956	0.0955	0.0955	0.0955	0.9523	16.5079	-2.2930	3.6346
70	0.0567	0.0566	0.0568	0.0566	0.5647	16.5725	-3.3144	4.2238
90	0.0350	0.0351	0.0351	0.0351	0.3496	16.6084	-7.6105	5.4189

Tabela A2-7: Resultados de estudo de equilíbrio de adsorção

Conc. Inicial	Azul de metileno						Freundlich		Langmuir	
	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs média	Conc. Final	q _e	lnq _e	lnC _e	1/q _e	1/C _e
0	1.8202	1.8216	1.8228	1.8215	0	0	---	---	---	---
5	0.0044	0.0045	0.0044	0.0044	0.0045	0.8326	0.1832	-5.4079	1.2011	223.164
10	0.0108	0.0109	0.0108	0.0108	0.0107	1.6649	0.5097	-4.5395	0.6006	93.6431
15	0.0190	0.0191	0.0190	0.0190	0.0179	2.4970	0.9151	-4.0217	0.4005	55.7954
20	0,0252	0,0253	0,0253	0.0253	0.0252	3.3291	1.2027	-3.6788	0.3004	39.6008
25	0.0328	0.0329	0.0328	0.0328	0.0328	4.1612	1.4258	-3.4169	0.2403	30.4745
30	0,0411	0,0412	0,0413	0.0412	0.0417	4.9930	1.6080	-3.1777	0.2003	23.9907
35	0.0699	0.0699	0.0699	0.0699	0.0697	5.8217	1.7616	-2.6635	0.1718	14.3462
40	0.2141	0.2142	0.2141	0.2141	0.2140	6.6310	1.8917	-1.5417	0.1508	4.6727