

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Juliana Vieira Nascimento

**MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS
ELETROELETRÔNICOS UTILIZADOS EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Belo Horizonte (MG)

2017

Juliana Vieira Nascimento

**MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS
ELETROELETRÔNICOS UTILIZADOS EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharel em Química
Tecnológica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Vieira
Mambrini.

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, por fortalecer, abençoar e por me guiar durante essa longa caminhada. A minha mãe Iracema, por ser exemplo de superação, paciência e dedicação. A minha irmã Josyanne por toda a admiração, confiança e carinho. Ao meu pai, Roberto, pela presença constante em meu coração, pelo apoio incondicional no início dessa trajetória, e mesmo não estando mais presente em terra, sei que se alegra por essa conquista.

Agradeço a minha orientadora Raquel Mambrini, por todo o aprendizado, sempre com dedicação, carinho e paciência. Agradeço também a todos os colegas do grupo de pesquisa, em especial Nathália Gomes, por toda a ajuda concedida no desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso.

Agradeço a toda a minha família, por serem pilares na minha trajetória e proporcionarem momentos alegres e renovadores. Em especial, agradeço aos tios Rogério e Silvinha, Renato e Maria Luisa, Valdir e Cirene, por todo o carinho, preocupação e apoio em momentos de dificuldade.

Agradeço também, às minhas colegas de turma, Gabriela Santos, Paola Maia, Sara Santos, Mariana Erculano por estarem sempre presentes e dispostas a ajudar. E ao CEFET-MG, por todas as oportunidades e estrutura concedida para a minha formação.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, Muito Obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Azul de Metileno

BA – Bentonita Ativada

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

DF – Diclofenaco de Sódio

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X

ESI-MS – Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray

IV – Espectroscopia na região do Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

QN – Quinolina

REEE – Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

TG – Termogravimetria

AA – Absorção Atômica

DTG – Derivada da curva de termogravimetria

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

m/m – Massa por massa

v/v – Volume por volume

LISTA DE FIGURAS, FOTOGRAFIAS E ESQUEMAS

Figura 1 - Composição básica de equipamentos eletroeletrônicos	4
Figura 2 – Estrutura química da montmorilonita.....	8
Figura 3 – Esquema ilustrativo para a síntese de bentonita hidrofobizada	10
Figura 4 – Estrutura do corante Azul de Metileno	12
Figura 5 - Estrutura química do Diclofenaco de Sódio	13
Figura 6 - Estrutura química da Quinolina.....	15
Figura 7 - Esquema ilustrativo da metodologia desenvolvida.....	20
Figura 8 – Fluxograma de síntese dos materiais híbridos. (a) Materiais BAREEE e (b) Materiais BARH.....	21
Figura 9 – Esquema das caracterizações realizadas nos materiais.....	21
Figura 10 – Determinação do ângulo de contato utilizando uma pastilha	22
Figura 11 – Esquema de procedimento para os testes fotocatalíticos	24
Figura 12 – Esquema de procedimento dos testes de remoção de Quinolina	25
Figura 13 – Esquema do procedimento de cinética de adsorção realizado	25
Figura 14 - Padrões de difração dos materiais BAREEE	27
Figura 15 - Padrões de difração dos materiais BARH.....	28
Figura 16 - Curvas Termogravimétricas para os materiais desenvolvidos	29
Figura 17 - Curvas de DTG para materiais desenvolvidos.....	31
Figura 18 - Espectro de Infravermelho para os materiais.....	32
Figura 19 - Análise por ângulo de contato.....	33
Figura 20 - Ângulo de Contato dos Materiais desenvolvidos	34
Figura 21 - MEV da Bentonita (a) e do Resíduo eletroeletrônico (b).....	35
Figura 22 - Resultados do MEV dos materiais BAREEE.....	36
Figura 23 - Resultados do MEV dos materiais hidrofobizados.....	37
Figura 24 - Espectro de EDS para os materiais BARH	38
Figura 25 – Resultados de cinética de foto fenton para o corante Azul de metileno 1000 mg L ⁻¹	39
Figura 26 - Esquema de AM para os materiais BARH	40
Figura 27 – Remoção de quinolina para os materiais desenvolvidos.....	41
Figura 28 - Espectros de ESI-MS para alíquotas finas dos testes de oxidação de quinolina.....	42

Figura 29 - Mecanismo proposto para formação dos produtos de oxidação da quinolina.....	42
Figura 30 - Gráficos de cinética de adsorção de DF	43

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Resultados obtidos por AA para REEE	26
Tabela 2 - Percentual de perda de massa dos materiais desenvolvidos.....	30
Tabela 3 - N ^o de onda das bandas identificadas nos espectros de IV para os materiais sintetizados e precursores	33

RESUMO

NASCIMENTO, J. V.; MAMBRINI, R. V. Materiais híbridos baseados em resíduos de equipamentos eletroeletrônicos utilizados em remediação ambiental

No presente trabalho foram desenvolvidos materiais híbridos a partir de Resíduo de Equipamento Eletroeletrônico (REEE), que inclui todos os componentes necessários ao funcionamento de equipamentos elétricos e eletrônicos. Duas classes de materiais foram obtidas, a primeira por impregnação por via física, onde o REEE moído foi suportado em bentonita em diferentes concentrações (10%, 15% e 20% - m/m), calcinados a 350 °C por 3 horas, e nomeados como BAREEE10%, BAREEE15% e BAREEE20%. A segunda classe, seguiu-se o mesmo raciocínio anterior, porém, foram hidrofobizados, posteriormente, por via úmida com uma solução de surfactante CTAB 0,2 molL⁻¹, desenvolvendo três novos materiais, nomeados como BARH10%, BARH15% e BARH20%. Os materiais foram caracterizados por TG, IV, DRX, MEV e Ângulo de contato e empregados em reações de oxidação de compostos nitrogenados e corantes têxteis, utilizando a quinolina e o azul de metileno (AM) como moléculas modelos. E também foram empregados em reações de adsorção de fármacos, utilizando diclofenaco de sódio como molécula modelo. As caracterizações mostraram que o REEE foi impregnado mantendo as características do suporte empregado e para os materiais hidrofobizados houve um aumento da hidrofobicidade por meio da inserção do CTAB. As aplicações em reações de adsorção e oxidação mostraram resultados satisfatórios onde os percentuais de remoção de AM foram de até 60% para os materiais da série BAREEE e até 40% para a série BARH, para quinolina, os percentuais de remoção foram de até 61 mg/g de catalisador para a série BAREEE e 122 mg/g de catalisador para a série BARH. E para a remoção de diclofenaco de sódio, os materiais hidrofobizados removeram 100% do contaminante em solução, diferentemente da série BAREEE.

PALAVRAS-CHAVE: REEE, materiais híbridos, remediação ambiental

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Resíduos Industriais	3
2.1.1 Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE).....	3
2.2 Suportes Catalíticos	6
2.3 Bentonita	8
2.3.1 Bentonitas hidrofobizadas	9
2.4 Contaminantes orgânicos	10
2.4.1 Efluentes têxteis	10
2.4.1.1 <i>Corantes Têxteis</i>	11
2.4.1.1.1 Azul de Metileno	12
2.4.2 Fármacos.....	12
2.4.2.1 <i>Diclofenaco de sódio</i>	13
2.4.3 Contaminantes do Petróleo	14
2.4.3.1 <i>Quinolina</i>	15
2.5 Processos de Remediação Ambiental	15
2.5.1 Processo de Adsorção.....	15
2.5.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	16
2.5.2.1 <i>Processos de Fenton e Foto Fenton</i>	17
3. OBJETIVO	19
3.1 Objetivo Geral	19
3.2 Objetivo Específico	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Síntese dos Materiais	20
4.2 Caracterizações dos materiais	21
4.2.1 Análise Termogravimétrica	22

4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho	22
4.2.3	Ângulo de Contato	22
4.2.4	Difração de Raios-X.....	23
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
4.3	Aplicações	23
4.3.1	Testes de foto fenton	23
4.3.2	Testes de Oxidação de Quinolina.....	24
4.3.3	Testes de Adsorção de Diclofenaco de Sódio	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1	Caracterização dos Materiais.....	26
5.1.1	Difração de Raios-X.....	26
5.1.2	Análise Termogravimétrica	28
5.1.3	Espectroscopia de Infravermelho	31
5.1.4	Ângulo de Contato	33
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
5.2	Aplicações	38
5.2.1	Testes de Foto Fenton.....	38
5.2.2	Teste de Oxidação de Quinolina.....	40
5.2.3	Teste de Adsorção de Diclofenaco de Sódio	43
6.	CONCLUSÃO	45
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	46
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

O crescimento dos problemas ambientais relacionados à disposição de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) vem se tornando cada vez mais preocupante em virtude do aumento das atividades industriais. Com os avanços da tecnologia, os produtos eletroeletrônicos estão sempre presentes no cotidiano do consumidor. O constante desenvolvimento de produtos práticos, rápidos e confiáveis, leva a diminuição do ciclo de vida desses equipamentos desencadeando o aumento das compras de produtos novos e atualizados por parte dos consumidores, o que resulta em um excesso de resíduos eletroeletrônicos (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

A composição dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos é complexa e varia de acordo com o equipamento e idade do mesmo. Em geral, o REEE é constituído de metais, polímeros e óxidos refratários, além de alguns compostos orgânicos como bifenilpoliclorado (PCB) que são utilizados como retardantes de chama. Dentre os metais encontram-se cobre, ferro, níquel, chumbo, zinco, prata, ouro e paládio, destacando-se ferro e cobre que são metais que podem atuar em processos oxidativos avançados, empregados em remediações ambientais (SOUZA et al., 2017).

As substâncias tóxicas estão, em sua maioria, presentes nos equipamentos de maneira inerte, de forma a não contaminar o consumidor e o meio ambiente. Entretanto, quando desmontados lixiviam essas substâncias, contaminando o local de descarte (Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2009). Portanto, faz-se necessária a disposição correta desses resíduos, bem como a reciclagem dos componentes presentes no REEE, uma vez que são constituídos de uma variedade de compostos de elevado valor comercial, que podem ser reutilizados ou incorporados em materiais com aplicações ambientais (PINHEIRO et al., 2009). No entanto, os processos industriais de reciclagem estão principalmente focados na recuperação de materiais como polímeros, vidro e sucata ferrosa, bem como metais como ouro, prata, cobre e alumínio. Não tendo, portanto, nenhuma pesquisa voltada para o desenvolvimento de materiais incorporados com REEE e empregados em processos de descontaminação ambiental (LIXANDRU et al., 2017).

As bentonitas são argilas compostas principalmente por minerais e argilominerais, sendo mais frequente a montmorilonita (ZHOU; KEELING, 2013). Por suas características de estabilidade e baixo custo, as argilas bentoníticas são fortes candidatas a serem usadas como suporte, uma vez que são materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, possuem abundância das reservas mundiais e baixo custo (AYARI et al., 2005; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Em seu estado natural, as bentonitas, apresentam alto caráter hidrofílico. Contudo, propriedades hidrofóbicas podem ser incrementadas através de processos de organofuncionalização e/ou hidrofobização. O processo de hidrofobização consiste na adição, normalmente, de sais quaternários de amônio, como por exemplo o CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), às suspensões aquosas da argila, onde ocorre a substituição dos cátions interlamelares presentes na estrutura da mesma, pelo composto orgânico utilizado, conferindo hidrofobicidade à argila (ALVES, 2013; MAMBRINI et al., 2013). A hidrofobicidade aumenta a interação da argila com substratos orgânicos e, conseqüentemente, sua atividade catalítica. Portanto, obtém-se um material com alto potencial de aplicação na remoção de contaminantes em meios aquosos, apolares ou sistemas bifásicos (NONES et al., 2016; OLIVEIRA, 2015).

A utilização do REEE suportado em bentonita fornece à argila propriedades catalíticas, uma vez que o resíduo possui metais que, em presença de peróxido de hidrogênio, geram radicais hidroxil, que oxidam grande parte dos contaminantes orgânicos. E a modificação estrutural da argila, por meio de inserção de sais quaternários de amônio, aumentam a interação desses materiais com os contaminantes, facilitando sua remoção. Dessa forma, agrega-se valor a um resíduo potencialmente tóxico reduzindo sua disponibilidade inadequada no meio ambiente (PINHEIRO et al., 2009; SOUZA et al., 2017).

O presente trabalho consiste na síntese e caracterização de catalisadores híbridos a partir do suporte de REEE em bentonita e do suporte de REEE em bentonita e posterior impregnação de surfactante CTAB para aplicação na remoção de contaminantes orgânicos em meios de diferentes polaridades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos Industriais

Em vários segmentos do mercado há a crescente preocupação com o meio ambiente. Inúmeras instituições de ensino, órgãos governamentais e setores industriais se preparam para aplicar políticas de remediação ambiental, com os objetivos de reduzir e prevenir os impactos negativos à natureza (PELIZER, PONTIERI e MORAES, 2007; KOOLIVAND et al., 2017).

A definição de resíduo industrial, segundo a Lei 12.305 em seu artigo 13, item I, subitem f, é: “os gerados nos processos produtivos e instalações industriais. Podem ser classificados como perigosos ou não perigosos, sendo os perigosos, os resíduos que apresentarem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade, risco à saúde pública ou à qualidade ambiental e os não perigosos os que não apresentarem nenhuma característica que os enquadre na classificação de perigoso” (Ministério do Meio Ambiente, 2016).

Os resíduos industriais são um dos maiores responsáveis pelas agressões ambientais visto que sua composição é complexa e perigosa, contendo como por exemplo, metais pesados. A necessidade quanto à destinação e tratamento adequados dos resíduos industriais ocorre para evitar danos à saúde pública e ao meio ambiente, tendo em vista de que são originados de processos industriais, apresentando composição mista e, em maioria, componentes perigosos (PELIZER, PONTIERI e MORAES, 2007).

Atualmente, os fabricantes devem gerenciar a quantidade, tratar e destinar corretamente seus resíduos, com o objetivo de preservar o meio ambiente. Para tal, os processos de minimização, separação e reciclagem de resíduos devem ser desenvolvidos e aplicados sempre que possível para a melhoria da qualidade ambiental e social (KOOLIVAND et al., 2017).

2.1.1 Resíduo de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE)

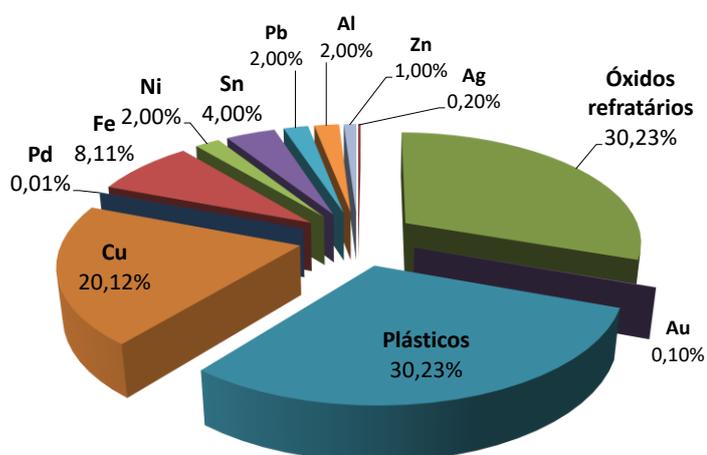
Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) são equipamentos elétricos e eletrônicos desatualizados que foram submetidos ao descarte incluindo todos os componentes necessários ao seu funcionamento. Assim, exemplos de

REEE são fios, cabos, mouse, impressoras, teclados, estabilizadores, entre outros (PINHEIRO et al., 2009).

A definição mais utilizada para REEE vem das legislações europeias, como por exemplo, a diretiva de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos de 2002 (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive - 2002), uma vez que o Brasil não possui lei específica para este resíduo. Os REEE's são definidos como resíduos de equipamentos que são dependentes de correntes elétricas ou de campos eletromagnéticos para o correto funcionamento, bem como os equipamentos que gerem, transferem e medem essas correntes e campos (NASCIMENTO, SANTOS e NEUTZLING, 2014).

A composição do REEE, em geral, é constituída de metais (40%), polímeros (30%) e óxidos refratários (30%). A Figura 1 apresenta a composição básica dos equipamentos eletroeletrônicos. A constituição comum de metais compreende o cobre (20%), ferro (8%), níquel (2%), chumbo (2%), zinco (1%), prata (0,2%), ouro (0,1%) e paládio (0,005%). Há a presença também de alguns compostos orgânicos como tetrabromobisfenol A (TBBPA), bifenilpoliclorados (PCB), entre outros, que são utilizados na indústria para produzir resistência a chama. Algumas dessas substâncias retardantes de chama são consideradas poluentes persistentes devido às suas características bioacumulativas e alta periculosidade (SOUZA et al., 2017).

Figura 1 - Composição básica de equipamentos eletroeletrônicos



Fonte: Souza et. al., (2017)

Como visto na composição, o REEE contém substâncias perigosas, como chumbo, PBB (bifenilpolibrominado), PBDE (éter difenílico polibromado) e entre outros. As substâncias tóxicas estão, em sua maioria, presentes nos materiais de maneira inerte, de forma a não contaminar o ser humano e o meio ambiente. Entretanto, quando desmontados podem liberar as substâncias, gerando impactos negativos sobre a saúde das pessoas nas áreas circundantes, a contaminação do solo e da produção agrícola local (Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2009; ARAÚJO et al., 2012).

A disposição dos REEE vem aumentando em virtude de os ciclos de vida dos produtos eletrônicos virem reduzindo, atualmente, em função das inovações tecnológicas. Como resultado, a constante substituição de equipamentos por outros mais modernos vem se tornando mais frequente e estimulada pelo mercado, tendo um crescimento da concentração dos resíduos em aterros ou lixões (SANTOS,2012). Na Europa, isso levou a criação de uma legislação específica, com objetivo de desviar os REEE de aterros e ampliar a recuperação de materiais, impondo a responsabilidade no produtor de equipamentos eletroeletrônicos (ARAÚJO et al., 2012).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), aprovada em 2010, que informa aos produtores e as autoridades governamentais, que os mesmos devem preparar planos que adequam a redução, reutilização e reciclagem de metais, presentes nos REEE, para diminuir a disposição em aterros. No entanto, esta lei ainda não possui seguimento, legislações locais e regulamentos de habilitação em todos os níveis de governo para ser colocada em prática (ARAÚJO et al., 2012). Embora existam sistemas de coleta e reciclagem eficientes para determinados equipamentos eletroeletrônicos, o Brasil não possui capacidade de tratar, reciclar e reaproveitar todo o REEE gerado, recorrendo à exportação desses resíduos para tratamento em outros países (ARAÚJO et al., 2012). Normalmente, os dispositivos são desmontados, separados de acordo com os constituintes, triturados e exportados para a Alemanha, Estados Unidos, Japão e China para recuperação dos componentes presentes (ARAÚJO et al., 2012; OLIVEIRA; CORREIA; SCHROEDER, 2017). Um exemplo de REEE em que o processo de reciclagem é complexo, são as placas de circuito impresso (PCI).

De acordo com a literatura, as placas de circuito impresso devem ser classificadas como resíduos perigosos, pois possuem em sua composição metais pesados como chumbo e cádmio, e aditivos retardantes de chama. Devido a essa composição, o processo de reciclagem dos componentes de uma PCI é trabalhoso e requer atenção redobrada quanto à saúde dos trabalhadores envolvidos (ARAÚJO et al., 2012; PINHEIRO et al., 2009).

Os tratamentos térmicos são considerados eficientes para o tratamento do REEE. Após o aquecimento, é produzida uma estrutura carbonácea, proveniente da decomposição dos compostos poliméricos em sua composição, que pode interagir com suportes a base de sílica e alumina (SOUZA et al., 2017).

A junção de REEE com suporte, associado aos metais presentes nos REEE, como Fe, Cu, Ni, Pd e Pt representam sistemas potenciais para aplicação catalítica (SOUZA et al., 2017). Uma vez que são constituídos de uma variedade de compostos de elevado valor comercial podem ser reciclados ou incorporados em materiais e serem utilizados em fins ambientais, como por exemplo o desenvolvimento de materiais suportados para aplicação em processos de adsorção e oxidação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes. Com essas ações de remediação ambiental, pode-se agregar valor aos resíduos que, até então, eram considerados sem utilidades para a sociedade (PINHEIRO et al., 2009).

2.2 Suportes Catalíticos

Os suportes catalíticos representam um amplo grupo de catalisadores com importância econômica, especialmente na tecnologia de refinaria e na indústria química. Estes, são catalisadores heterogêneos em que pequenas quantidades de materiais ativos, principalmente metais, são depositados na superfície de sólidos porosos, particularmente inertes - os chamados suportes. Os suportes catalíticos típicos são sólidos porosos tais como óxidos de alumínio, sílica gel, MgO, TiO₂, ZrO₂, aluminossilicatos, zeólitas, argilas, carvão ativado e cerâmicas (HAGEN, 2006).

A predominância da utilização de suportes catalíticos tem a ver com quatro princípios. O primeiro é o custo, onde as utilizações dos compostos ativos, como os metais, são caras, entretanto a massa utilizada no desenvolvimento do suporte catalítico é muito pequena. O segundo princípio é a atividade catalítica, sendo que altas atividades levam a taxas de conversão rápidas, alto rendimento e tempo de

reação menor. O terceiro é a seletividade, onde se espera o máximo de rendimento sem formação de subprodutos, o que encareceria o processo com a inserção de etapas de purificação. E o quarto princípio é a capacidade de reutilização, sendo que quanto mais ciclos o catalisador fizer sem perder sua atividade, melhor, pois ajuda a manter os custos baixos do processo atendendo aos mesmos padrões de qualidade (HAGEN, 2006).

Os fatores que influenciam nas propriedades acima são a escolha do suporte e a disposição dos metais entre os poros do mesmo, sendo que a função principal do suporte é aumentar a área superficial do catalisador, consequentemente aumentando a atividade catalítica. Entretanto a escolha do suporte de catalisador deve ser estudada uma vez que em muitas reações, o suporte pode influenciar significativamente a velocidade e curso da reação (HAGEN, 2006).

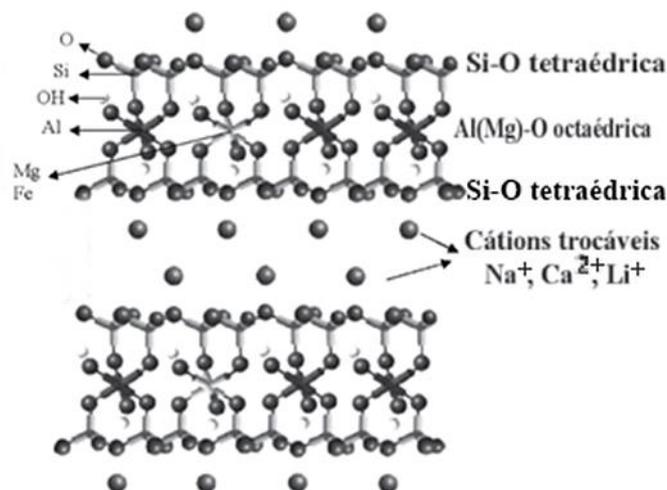
Há vários métodos pelo qual produz o suporte catalítico, um dos mais conhecidos é a impregnação, onde componentes ativos, tais como metais, são depositados na superfície ou interior de um determinado suporte. O processo se dá por meio da imersão ou suspensão do suporte, que entra em contato com uma solução contendo íons do componente ativo. Dependendo das condições, ocorre a adsorção seletiva do componente ativo na superfície ou no interior do suporte, esse processo é conhecido como impregnação por via úmida, sendo comumente utilizado. Após a impregnação, o catalisador passa por um tratamento térmico, onde pode ocorrer processos que alteram o catalisador, como, a formação de novos componentes por meio de reações de estado sólido, a transformação de regiões amorfas em regiões cristalinas e a modificação da estrutura dos poros e das propriedades mecânicas (HAGEN, 2006; ROSS, 2012).

Entretanto, pode-se realizar o processo de impregnação de forma mais simples e sem a utilização de solventes ou soluções, processo solvente-free, onde a impregnação se dá por meio da mistura física do material a ser suportado e o suporte, sendo submetidos, posteriormente, à calcinação. A temperatura deve ser adequada aos materiais empregados, para que não ocorram perdas no processo, mas geralmente são temperaturas superiores a 350 °C.

2.3 Bentonita

As bentonitas são argilas compostas principalmente por minerais e argilominerais do grupo das esmectitas, sendo mais frequente a montmorilonita, em concentrações que variam de 60 a 85 %. Adicionalmente à montmorilonita, as bentonitas podem conter também minerais associados como: quartzo, pirita, caulinita, illita, entre outros. A montmorilonita, argilomineral em maior quantidade entre as esmectitas, possui formato lamelar e pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, onde as lamelas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, conforme apresentado na Figura 2 (TONNESEN et al., 2012; ZHOU; KEELING, 2013).

Figura 2 – Estrutura química da montmorilonita



Fonte: (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008)

A montmorilonita é caracterizada pela capacidade de expansão das distâncias interlamelares de sua estrutura, principalmente em presença de água. Com a fórmula química: $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, a interação entre as sucessivas camadas ocorre por forças de van der Waals, que são interações mais fracas e facilmente rompidas, ocasionando a entrada de moléculas de água e a consequente expansão das lamelas. A inserção de moléculas, substâncias químicas ou íons, na região interlamelar da argila, ocasiona mudanças da espessura das camadas da montmorilonita. Qualquer uma dessas ações pode resultar em mudanças nas interações físico-químicas entre a bentonita e outros compostos químicos (ELMASHAD, 2017).

Devido às características de estabilidade, alta área específica, alta capacidade de troca catiônica, fortes afinidades adsorptivas, baixo custo e ampla disponibilidade, a bentonita pode ser empregada como suportes catalíticos e adsorventes de contaminantes ambientais (MAMBRINI et al., 2013; WANG et al., 2017).

2.3.1 Bentonitas hidrofobizadas

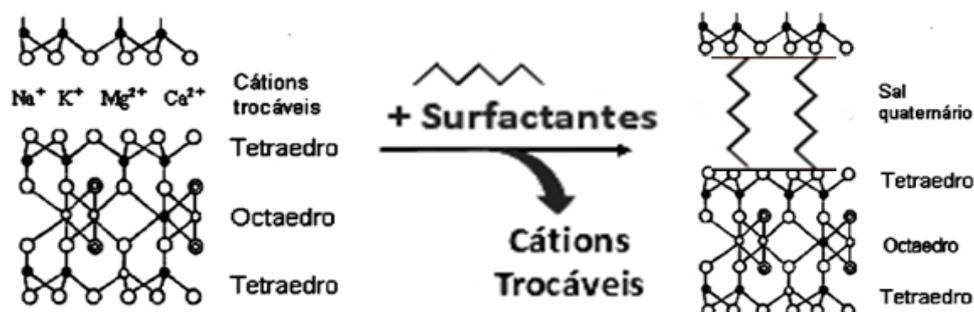
Em seu estado natural, as argilas do tipo bentonita apresentam boa capacidade de adsorção de cátions, entretanto, a adsorção de compostos orgânicos é geralmente limitada, devido ao seu alto caráter hidrofílico. Contudo, o poder adsorptivo pode ser melhorado por meio de processos de organofuncionalização e/ou hidrofobização (BORBA et al., 2013). O processo de hidrofobização parcial das argilas aumenta o grau de hidrofobicidade da mesma e conseqüentemente melhora a interação com contaminantes orgânicos (ALVES, 2015).

As bentonitas apresentam características como capacidade de troca iônica alta, por isso, as mesmas podem ser modificadas a partir de reações com compostos orgânicos, resultando em um material híbrido (QUEIROGA, 2012). A inserção de surfactantes orgânicos, normalmente, sais de quaternários de amônio, nas argilas bentoníticas promovem a expansão das lamelas de sua estrutura, alterando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica, conseqüentemente, proporciona melhoria na adsorção de compostos orgânicos com maior caráter apolar (OLIVEIRA, 2015).

Os quaternários de amônio, são hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, são compostos não tóxicos e biodegradáveis, e possuem propriedades tensoativas ou surfactantes (OLIVEIRA, 2015). Como mostrado na Figura 2 (pg. 8), a bentonita possui em sua estrutura cátions inorgânicos trocáveis, normalmente, o sódio (Na^+) que podem ser substituídos por cátions orgânicos de cadeias longas, como por exemplo, o CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), conferindo hidrofobicidade à argila. A presença do CTAB na região interlamelar da argila proporciona funcionalidades hidrofóbicas, obtendo-se um material de alto potencial de aplicação na remoção de contaminantes hidrofóbicos em meio aquoso através do processo de adsorção (NONES et. al., 2016).

As bentonitas hidrofobizadas são obtidas através da adição, normalmente, dos sais quaternários de amônio, às suspensões aquosas da argila, onde ocorre a substituição dos cátions interlamelares presentes na estrutura da bentonita com o composto orgânico utilizado (OLIVEIRA, 2015; NONES et. al., 2016). A Figura 3, exemplifica o processo de obtenção das bentonitas hidrofobizadas.

Figura 3 – Esquema ilustrativo para a síntese de bentonita hidrofobizada



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estudos relataram que a bentonita modificadas com inserção de sais quaternários de amônio mostram um aumento na capacidade de adsorção de corantes têxteis, compostos orgânicos aromáticos, contaminantes do petróleo, entre outros (MAMBRINI et al., 2013; NONES et. al., 2016; BELHOUCHEAT; ZAGHOUANE-BOUDIAF; VISERAS, 2017).

2.4 Contaminantes orgânicos

2.4.1 Efluentes têxteis

O setor têxtil consome um elevado volume de água e em seu processo de tingimento gera resíduos que além de possuírem certa toxicidade, devido à presença de produtos químicos, possuem cor. Quando descartado sem tratamento acarretam problemas ambientais, pois são capazes de atingir reservatórios e corpos hídricos afetando de forma significativa as atividades de fotossíntese devido à redução da penetração da luz, no caso da presença de cor, e intoxicação dos seres vivos pela presença de produtos químicos tóxicos (IMMICH, 2006).

No processo de tingimento, duas etapas são consideradas importantes, a de fixação e tratamento final. A primeira ocorre por reações químicas e em diferentes etapas. E a segunda, depois da série de etapas de tintura, possui a etapa final de lavagem, onde ocorre a remoção dos corantes em excesso. Sendo, portanto, o

processo de tingimento o que contribui com a maior quantidade de geração do efluente têxtil. Usualmente, este efluente contém excesso dos corantes não fixados, bem como uma série de contaminantes que incluem ácidos, compostos alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos que não se fixam nas fibras do tecido durante o processo como outros compostos utilizados na tintura dos tecidos (OLIVEIRA, 2015; MACHADO e SILVA, 2013).

O tratamento desses efluentes e, conseqüentemente, a remoção dos contaminantes, representa um dos grandes desafios para as indústrias têxteis. Estudos apontam que cerca de 15% da produção dos corantes são lançados no meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação dessas substâncias, o que reflete em um lançamento de cerca de 1200 kg por dia desta classe de compostos na natureza, a nível mundial (MACHADO e SILVA, 2013).

2.4.1.1 Corantes Têxteis

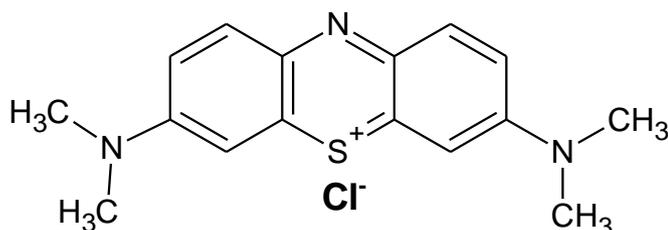
De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ALBIQUIM, 2016) os corantes têxteis são compostos orgânicos com a finalidade de conferir a uma certa fibra (substrato) determinada cor, sob as condições de processo previamente estabelecidas. São substâncias que impregnam nas fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento. Os componentes têxteis que controlam a fixação do corante ao substrato, são divididos em categorias e utilizados de acordo com o tipo de fibra a ser tingida. Para cada tipo de fibra existem uma determinada categoria de corante.

As moléculas de corante são estruturadas por dois componentes principais, os cromóforos, responsáveis pela produção da cor e os auxocromos, responsáveis pela complementação da cor proveniente dos cromóforos, bem como a solubilização do corante em água e melhor afinidade com as fibras (OLIVEIRA, 2015). As características mais almejadas sobre os corantes são a estabilidade frente à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem, condições essas que podem ser alcançadas com o surgimento dos corantes sintéticos. Atualmente, a maioria dos corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos e são, predominantemente, sintetizados à base de alcatrão (CARREIRA, 2006).

2.4.1.1.1 Azul de Metileno

O azul de metileno (AM), (Figura 4), é um corante catiônico, e possui ampla aplicação. É muito utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, entre outros. Possui a característica forte de adsorção em suportes sólidos, e, na maioria das vezes, serve como molécula modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas, uma vez que em soluções aquosas dissocia-se formando ânions cloreto (Cl^-) e cátions “azul de metileno” (AM^+) (AL-WAHBI e DAMMAG, 2011). O AM não é considerado tóxico, se comparado, aos metais pesados. Entretanto a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (OLIVEIRA, SILVA e VIANA, 2013).

Figura 4 – Estrutura do corante Azul de Metileno



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4.2 Fármacos

A ANVISA define fármaco como toda a substância que exerce papel principal em um determinado medicamento, ou seja, a substância química responsável pelo efeito terapêutico (ANVISA,2017). Atualmente, a presença de fármacos em meio aquático gera uma preocupação ambiental, uma vez que são compostos persistentes, de baixa biodegradabilidade e possuem toxicidade, sendo conhecidos como poluentes emergentes (THANHMINGLIANA; TIWARI, 2015).

Os fármacos são biologicamente ativos, potentes e de difícil biodegradação, visto que a estabilidade metabólica é necessária para ter ação farmacológica (DIETRICH; WEBB; PETRY, 2002). Além dos efluentes não tratados de indústrias farmacêuticas, a urina humana e as fezes são relatadas como fontes adicionais de fármacos, elevando o nível de carga farmacêutica nas águas residuais e de

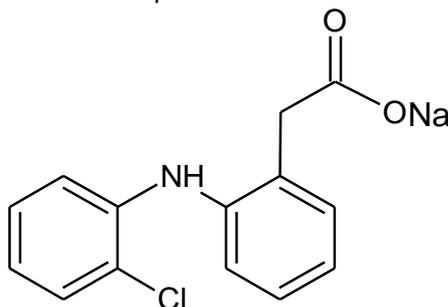
tratamento de esgoto, uma vez que 70% dos produtos farmacêuticos são eliminados na urina humana como ingredientes ativos e metabolitos (THANHMINGLIANA; TIWARI, 2015). Em maioria, os produtos farmacêuticos são solúveis em água e quando combinados com a falta de biodegradação, a remoção durante o processo normal de tratamento de águas e esgotos é limitada, ou quase inexistente para esses compostos (DIETRICH; WEBB; PETRY, 2002; ANTUNES et al., 2012).

A maioria dos produtos farmacêuticos é projetada para seguir caminhos metabólicos específicos em seres humanos e animais domésticos, entretanto sua ação em organismos que não necessitam de sua atuação pode tornar-se prejudicial, mesmo em concentrações muito baixas (ZIYLAN; INCE, 2011). Os problemas associados à presença destes poluentes refletem no ecossistema aquático como, por exemplo, alterações no ciclo reprodutivo de peixes, além da potencial preocupação com a saúde humana, como por exemplo, aumento da resistência a antibióticos (THANHMINGLIANA; TIWARI, 2015). Sendo assim, há o crescimento de estudos relacionados à detecção dessas substâncias no ambiente, além de testes de toxicidade e processos de remoção do meio aquoso (ANTUNES et al., 2012). Dentre estes últimos, destacam-se as operações unitárias associadas à ozonização, a adsorção em carvão ativado e a filtração por membrana como nanofiltração e osmose reversa como formas possíveis para a remoção de diversos produtos farmacêuticos (THANHMINGLIANA; TIWARI, 2015).

2.4.2.1 Diclofenaco de sódio

Dentre as pesquisas sobre os principais fármacos presentes em águas, verificou-se que os antibióticos e os medicamentos anti-inflamatórios eram os produtos mais comuns de serem encontrados. Destacando-se o fármaco anti-inflamatório não esteroide diclofenaco de sódio (DF), (Figura 5), (SUN et. al., 2017).

Figura 5 - Estrutura química do Diclofenaco de Sódio



Fonte: Elaborado pelo autor.

O diclofenaco de sódio é prescrito para o tratamento de doenças inflamatórias de origem reumática, não reumática e antiartrítica. Também é recomendado para reduzir a dores de origem menstrual, inchaços pós cirúrgicos, infecções de nariz, ouvido e garganta, entre outras doenças. A ingestão contínua de DF, mesmo em baixos níveis, por humanos ocasiona efeitos bioquímicos adversos, como por exemplo, citotoxicidade para células hepáticas e renais. Também pode influenciar as funções bioquímicas dos peixes e levar ao dano tecidual (THANHMINGLIANA; TIWARI, 2015). A presença de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de DF é suficiente para prejudicar as funções das células do fígado e do rim de um peixe (ZIYLAN; INCE, 2011).

O percentual de remoção de DF durante os processos de tratamento de águas residuais convencionais varia de 21% a 40%, normalmente, o que explica sua presença em águas superficiais, águas subterrâneas e até mesmo na água potável de diferentes países (ANTUNES et al., 2012).

2.4.3 Contaminantes do Petróleo

O petróleo é um material fóssil, oleoso e inflamável, de alto valor energético, e por esse fator é amplamente utilizado como fonte de energia. A composição química do petróleo é complexa, sendo uma combinação de hidrocarbonetos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio (4%), oxigênio (1%), compostos de enxofre (0,6 a 9 %) e íons metálicos (0,3%), (ANP, 2017).

Atualmente, há a necessidade crescente do petróleo e seus derivados para a manutenção da atividade industrial. Em contrapartida, os combustíveis derivados do petróleo são responsáveis por vários problemas ambientais, como por exemplo, a emissão de gases poluentes SO_x e NO_x durante o processo de combustão, principais responsáveis para formação de chuva ácida (PERGHER et al, 2009; MAMBRINI et. al.,2013). Além disso, os contaminantes sulfurados envenenam os catalisadores veiculares, impedindo-os de remover a maioria dos gases poluentes produzidos durante a combustão. E os contaminantes nitrogenados envenenam os catalisadores do processo de craqueamento do petróleo (SOUZA et al., 2009; MAMBRINI et. al.,2013).

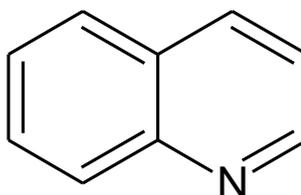
Por esses motivos, há a necessidade de emissões atmosféricas mais limpas, provenientes de combustíveis com teor limitado de enxofre e nitrogênio. Portanto, é

necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção desses constituintes que sejam eficientes e de baixo custo (SOUZA et al., 2009).

2.4.3.1 Quinolina

A quinolina (Figura 6) é uma molécula orgânica nitrogenada, sendo um dos principais contaminantes atualmente presentes nos combustíveis provenientes do petróleo. A presença desses compostos nos combustíveis é indesejável porque produzem poluentes atmosféricos (NOx) durante a combustão, são precursores de chuva ácida, afetam a estabilidade dos combustíveis ao longo do tempo e são suspeitos de serem agentes cancerígenos (MARTINS et al., 2017).

Figura 6 - Estrutura química da Quinolina



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.5 Processos de Remediação Ambiental

O crescimento dos problemas ambientais, nas últimas décadas, vem se tornando cada vez mais preocupante em vista do crescimento populacional e conseqüentemente o aumento da atividade industrial. Simultaneamente, há o desenvolvimento de pesquisas para aplicações em remediações ambientais.

É crescente a preocupação com a contaminação dos recursos hídricos, o que eleva o número de pesquisas com o objetivo de potencializar o tratamento dos efluentes químicos industriais. Atualmente, o tratamento de efluentes líquidos utiliza muitos métodos, sendo esses físicos e/ou químicos, tais como, adsorção, eletroquímica, precipitação, filtração, processos oxidativos avançados (POA's), entre outros. Normalmente os processos de adsorção e os POA's são os mais utilizados na descontaminação de efluentes (OLIVEIRA, SILVA e VIANA, 2013; DOMINGUINI et al., 2014).

2.5.1 Processo de Adsorção

A adsorção é um processo de imobilização de íons ou moléculas na superfície de um sólido por meio de interações químicas ou físicas (ALVES, 2013). Um

processo de adsorção viável, leva em consideração a seleção de um adsorvente com alta área superficial e longa vida, além de ser disponível e possuir preço acessível (IMMICH, 2006).

O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos: química e física. A adsorção química ou a quimissorção é caracterizada pela formação de fortes associações químicas entre moléculas ou íons na superfície adsorvente, o que geralmente é devido à troca de elétrons. A adsorção física ou fisiossorção é caracterizada por interações de van der Waals entre adsorvato e adsorvente e, portanto, reversíveis na maioria dos casos (YAGUB et al., 2014).

Quanto a aplicação em remediação ambiental, as técnicas de adsorção são largamente utilizadas para remover várias classes de contaminantes químicos de efluentes. A adsorção é muito utilizada por sua flexibilidade e simplicidade, custo baixo e facilidade de operação (AL-WAHBI e DAMMAG, 2011). Os fatores que influenciam a eficiência de adsorção incluem interação adsorvato-adsorvente, área de superficial do adsorvente, relação entre a quantidade adsorvato e adsorvente, tamanho de partícula a ser adsorvida, temperatura, pH e tempo de contato (ALLEN, KOUMANOVA, 2005; YAGUB et al., 2014).

2.5.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados se apresentam como uma tecnologia promissora capazes de tratar os efluentes contaminados, reduzindo problemas ambientais. Destacam-se por poderem ser usados na eliminação (por meio da mineralização) de substâncias tóxicas e perigosas, visto que degradam as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de removê-las para outra fase, como no processo de adsorção (SALGADO et al., 2009; LIANG et al., 2017).

O termo POA descreve os processos oxidativos em que radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos, atuam como os agentes oxidantes principais. O produto químico mais utilizado para o fornecimento desses radicais é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, e por irradiação com luz ultravioleta (SALGADO et al., 2009; LI et al., 2017).

Os radicais $\bullet\text{OH}$ não são seletivos e atacam facilmente os compostos orgânicos para convertê-los em intermediários mais fáceis de serem retirados. Com

tempo de contato suficiente e condições adequadas, os POA's podem mineralizar todo o carbono orgânico para CO₂, que é o produto final mais estável da oxidação química. A vantagem mais importante dos POA's em relação aos outros processos químicos e biológicos é que eles são considerados “verdes”, pois não migram poluentes de uma fase para a outra como na precipitação química, adsorção e volatilização; nem produzem lamas tóxicas, como em processos bioquímicos (SALGADO et al., 2009; ZIYLAN; INCE, 2011).

2.5.2.1 Processos de Fenton e Foto Fenton

Os processos de oxidação por Fenton são reconhecidos como uma alternativa de tratamento eficaz para remoção de contaminantes ambientais persistentes. O processo é baseado na produção de radicais hidroxil (•OH) pelo reagente de Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) a pH ácido (ZIYLAN; INCE, 2011). A reação de Fenton consiste na reação redox de decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisada por íons Fe²⁺ (Equação 1) levando à geração de um radical hidroxil.

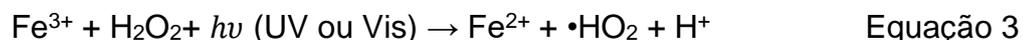


Os íons Fe²⁺ agem como catalisadores para a decomposição do H₂O₂ em meio ácido, gerando o radical. A oxidação, neste processo, pode ocorrer de maneira direta, onde íons Fe²⁺ e Fe³⁺ podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica, ou indireta, onde há a formação do radical hidroxil (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Em sistemas, onde há o excesso de Fe³⁺ ocorre o processo chamado tipo-Fenton, onde é gerado o radical hidroperóxil e íons Fe²⁺ (Equação 2) que possui velocidade de reação inferior ao processo Fenton, mas é uma alternativa viável, uma vez que íons Fe³⁺ são mais abundantes e de menor custo (AGUIAR et al., 2007).



O processo de oxidação por Fenton combinado com irradiação UV, ou o chamado "processo foto-Fenton", produz de maneira intrínseca mais •OH, podendo ser mais eficaz do que o método normal. Especificamente, o processo foto-Fenton consiste na combinação da reação clássica de Fenton com a regeneração fotossensível de Fe²⁺, mostrando ser outra alternativa efetiva para tratar esses poluentes emergentes (ZIYLAN; INCE, 2011; LIMA et al., 2017). A irradiação, por luz UV ou visível, no processo Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe³⁺

previamente formados, com geração de mais de um mol do radical hidroperóxil (Equação 3). Essa reação, conhecida como Reação de Foto-Fenton (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).



Os elétrons foto gerados podem promover a regeneração de Fe^{2+} ou reagir diretamente com H_2O_2 para produzir $\cdot\text{OH}$. Os catalisadores empregados nesse processo geralmente exibem alta atividade para a degradação de contaminantes orgânicos (ZIYLAN; INCE, 2011; LIANG et al., 2017).

Do mesmo modo que o ferro, o cobre também pode atuar como um catalisador na decomposição de H_2O_2 , sendo o processo chamado de reação de Fenton cuproso (Equação 4). Na reação Fenton-Cuprosa, o complexo formado entre o cobre e o peróxido é mais estável que no processo fenton ferroso, podendo ter uma velocidade de reação até 3 vezes mais rápida que o método convencional de Fenton. Entretanto, a estabilidade do Cu^+ , em soluções aquosas, dependem de compostos que reduzam constantemente Cu^{2+} a Cu^+ , ou da presença de agentes quelantes (AGUIAR *et al.*, 2007).



3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver novos materiais a partir dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos para aplicação em processos de adsorção e remoção de poluentes orgânicos por reações do tipo Fenton e foto Fenton.

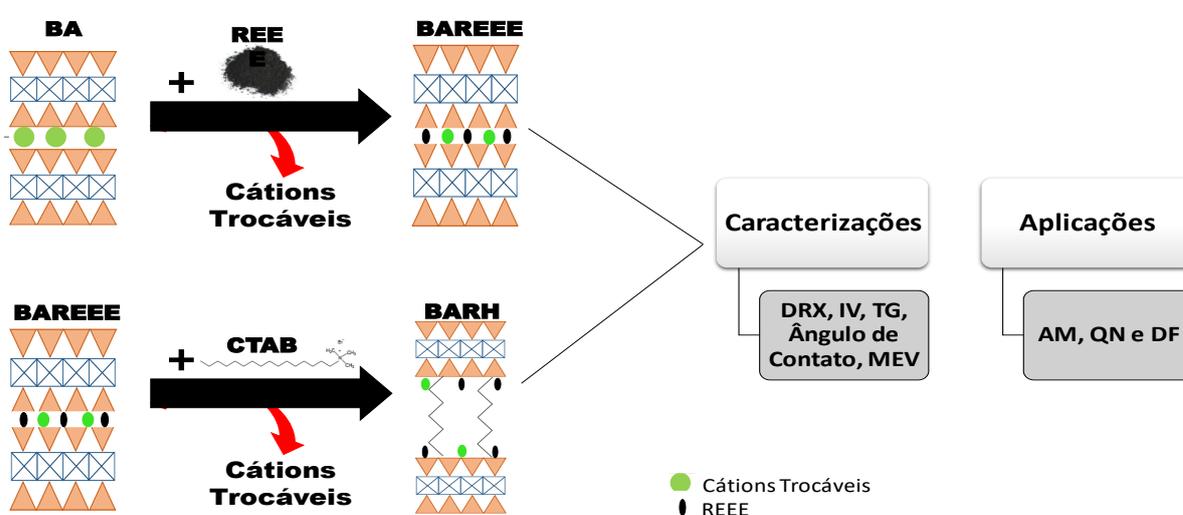
3.2 Objetivo Específico

- Desenvolver materiais a partir da mistura física do REEE com argila bentonita.
- Desenvolver materiais a partir da mistura física do REEE com argila bentonita com posterior hidrofobização, por via úmida, com surfactante CTAB.
- Caracterizar os novos materiais desenvolvidos através de diferentes técnicas;
- Aplicar esses materiais em reações do tipo Fenton e foto Fenton;
- Aplicar esses materiais em testes de adsorção de fármacos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, desenvolveu-se duas classes de materiais. A primeira, a partir do suporte do REEE em bentonita e a segunda a partir do suporte do REEE em bentonita e posterior hidrofobização com surfactante CTAB. Os materiais foram caracterizados e aplicados em testes de remoção de azul de metileno, quinolina e diclofenaco de sódio. A Figura 7 apresenta o esquema ilustrativo da metodologia desenvolvida.

Figura 7 - Esquema ilustrativo da metodologia desenvolvida



Fonte: Elaborado pelo autor.

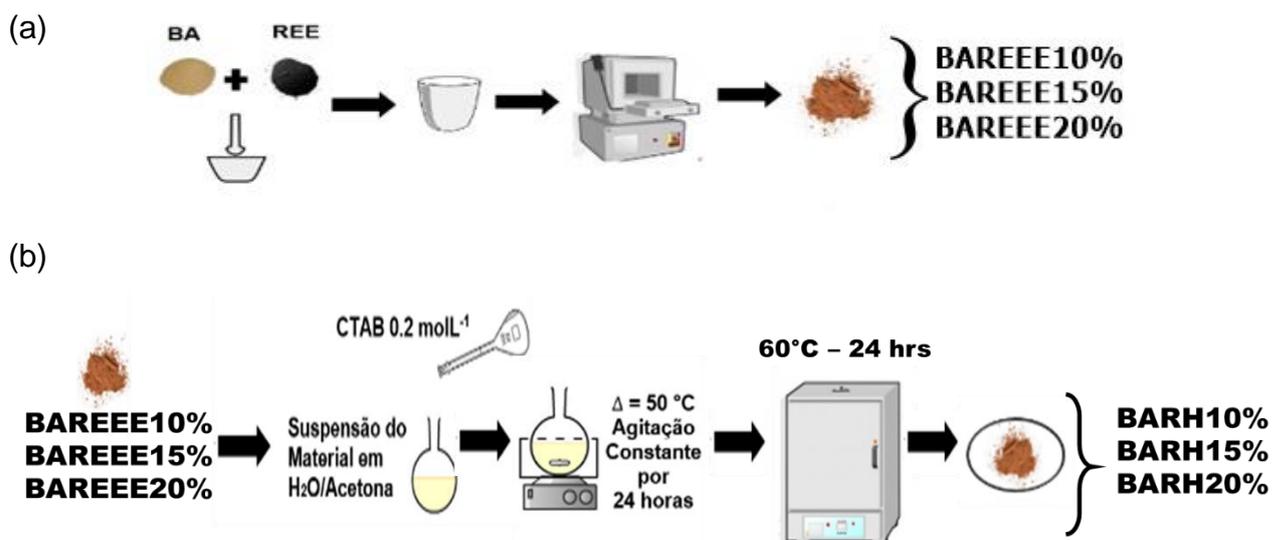
4.1 Síntese dos Materiais

A argila utilizada como suporte neste trabalho foi a bentonita ativada comercial (Volclay), designada por BA. Inicialmente, a bentonita (BA) foi impregnada por via física com o REEE, obtido a partir da trituração de placas de circuito impresso. A impregnação foi realizada com 2,0 g de Bentonita e proporções de 10, 15 e 20% (m/m) de REEE. Macerou-se a bentonita juntamente com o resíduo e calcinou-se a 350 °C por 3 horas. Os materiais foram nomeados de acordo com a porcentagem de REEE impregnado BAREEE10%, BAREEE15% e BAREEE20%.

Posteriormente, mais três materiais foram desenvolvidos, seguindo a metodologia anterior, contudo os mesmos foram hidrofobizados com o surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) na concentração de 0,2 molL⁻¹. Para tal, adicionou-se, lentamente, 50 mL da solução de CTAB a uma suspensão contendo, aproximadamente, 2,0 g dos materiais obtidos, em 100 mL de solução água/acetona

(2:1 v/v), sob agitação constante e aquecimento (50 °C) por 24 horas. Os materiais sintetizados foram centrifugados, com a finalidade de obter a parte sólida, lavados por 4 vezes, sendo 3 vezes com água destilada e 1 vez com etanol, secos por 24 horas a 60 °C e nomeados de acordo com a porcentagem de REEE impregnado: BARH 10%, BARH 15% e BARH 20%. A Figura 8 apresenta o esquema de síntese para os seis materiais.

Figura 8 – Fluxograma de síntese dos materiais híbridos. (a) Materiais BAREEE e (b) Materiais BARH



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Caracterizações dos materiais

Após síntese, os materiais, bem como os precursores, foram submetidos às técnicas de caracterização apresentadas pela Figura 9.

Figura 9 – Esquema das caracterizações realizadas nos materiais.



4.2.1 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 10 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹, submetidos ao aquecimento até 900 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química no CEFET–MG.

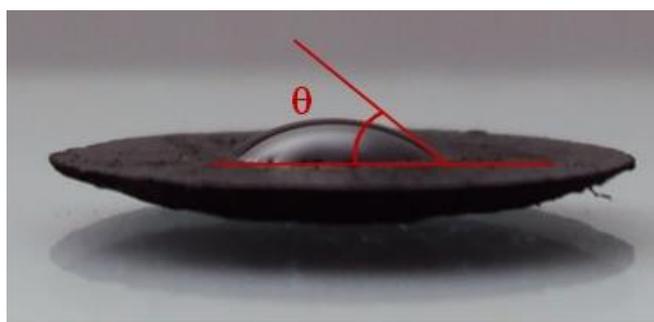
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos numa concentração de ordem de 0,4µg/100mg, na região de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ no aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR, por transformada de Fourier. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química no CEFET–MG.

4.2.3 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas para os materiais hidrofobizados. Utilizou-se uma pastilha dos materiais e subsequentemente adicionando uma gota de 3 µL de água destilada na superfície da pastilha. As imagens obtidas a partir da gota de água sobre a superfície de materiais foram utilizadas para obter o ângulo de contato formado entre a água e os materiais (Figura 10).

Figura 10 – Determinação do ângulo de contato utilizando uma pastilha



O ângulo de contato de uma partícula na interface óleo-água é definido como o ângulo entre a tangente da partícula no contato e a interface, em relação à fase aquosa.

4.2.4 Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios X de Cu, utilizando o método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} . Também foram obtidos padrões de difração baixo ângulo dos materiais hidrofobizados, onde a varredura foi realizada entre os ângulos $2^\circ < 2\theta < 20^\circ$ com velocidade de 2° min^{-1} , no mesmo equipamento. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais no CEFET-MG.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de observar a morfologia dos materiais. A análise foi feita no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais no CEFET-MG.

4.3 Aplicações

Após as caracterizações, os materiais foram empregados em testes de foto oxidação de corantes têxteis utilizando como molécula modelo o azul de metileno (AM) em meio aquoso, bem como na oxidação de compostos nitrogenados modelo, como a quinolina (QN), em meio bifásico. E também em testes de adsorção de diclofenaco de sódio.

4.3.1 Testes de foto fenton

Utilizou-se a metodologia adaptada de Lima et al. (2017), colocaram-se 30 mg dos materiais em contato com 40 mL de uma solução de 1000 mg L^{-1} do corante azul de metileno, sob agitação, no escuro, por 30 minutos, no reator fotocatalítico. Posteriormente, adicionou-se 1 mL de peróxido de hidrogênio e realizou-se a cinética da reação de foto oxidação, por 3 horas, sob irradiação de luz UV. Os testes foram realizados em reator com lâmpada de Hg de baixa pressão, 250W. O experimento foi acompanhado observando-se a variação da absorbância dada pelo espectrofotômetro UV-VIS UV0901M0951 da marca Varian, no comprimento de onda de máxima absorção, sendo esse próximo de $\lambda = 664 \text{ nm}$ para o azul de

metileno. A Figura 11 apresenta o esquema de como foram realizados os testes de foto oxidação.

Figura 11 – Esquema de procedimento para os testes fotocatalíticos

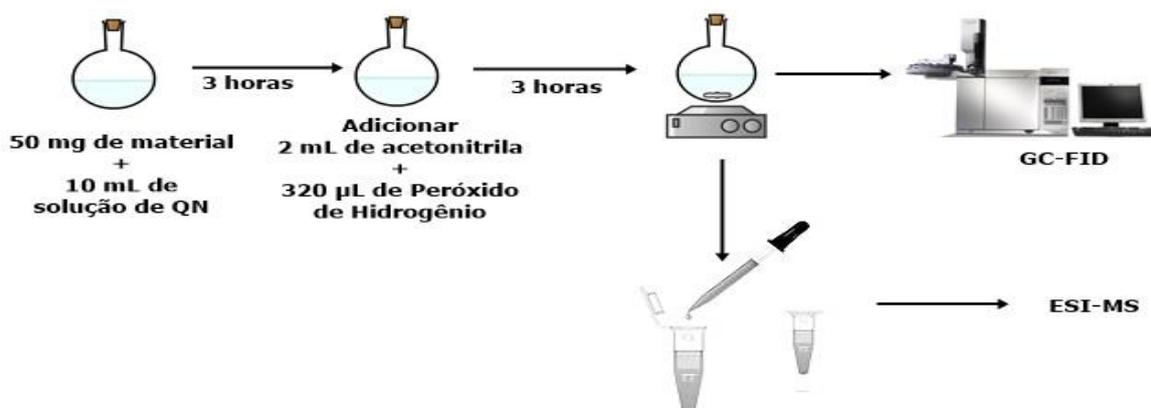


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2 Testes de Oxidação de Quinolina

Utilizou-se a metodologia adaptada de Mambrini et al. (2013), colocaram-se 50 mg dos materiais em contato com 10 mL de uma solução de 500 mg L⁻¹ de QN em ciclohexano, em um balão de fundo redondo, por 3 horas. Após o tempo, 320 µL de H₂O₂ e 2 mL de acetonitrila foram adicionados aos balões, sob agitação por 3 horas. Os percentuais de remoção da quinolina foram obtidos por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID: Gas Chromatography – Flame Ionization Detector) da marca Agilent Technologies e modelo 6890N Network GC System. Ao final das reações, alíquotas foram retiradas e encaminhadas para análise dos produtos de oxidação por ESI-MS (Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray). A Figura 12 apresenta o esquema de como foram realizados os testes de oxidação.

Figura 12 – Esquema de procedimento dos testes de remoção de Quinolina

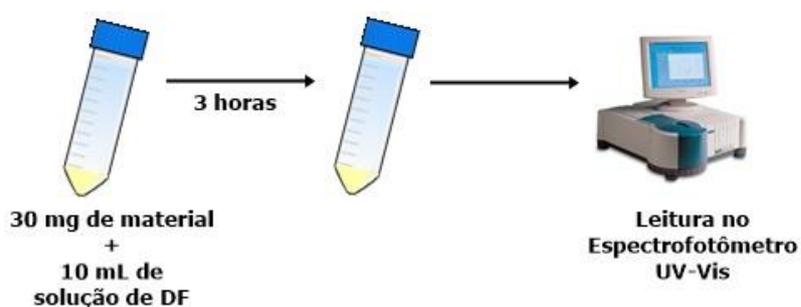


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.3 Testes de Adsorção de Diclofenaco de Sódio

Utilizou-se a metodologia adaptada de Mambrini et al. (2013), colocaram 30 mg dos materiais em contato com 10 mL de uma solução de 50 mg L⁻¹, sob agitação por 3 horas. O experimento foi acompanhado observando-se a variação da absorbância dada pelo espectrofotômetro UV-VIS UV0901M0951 da marca Varian. Realizou-se as leituras das absorbâncias no comprimento de onda de máxima absorção, sendo esse próximo de $\lambda = 275$ nm. A Figura 13 apresenta o esquema de como foram realizadas as cinéticas de adsorção.

Figura 13 – Esquema do procedimento de cinética de adsorção realizado



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, em estudos anteriores do grupo de pesquisa, foram realizadas análises referente a composição química do REEE além de testes de lixiviação, em água, após o suporte em bentonita, em concentrações menores, ambos por espectrometria de absorção atômica (AA). A Tabela 1 apresenta os dados obtidos para a composição química do resíduo.

Tabela 1 - Resultados obtidos por AA para REEE

	Fe%	Cu%	Al%	Sn%	Pb%	Zn%
Composição REEE	7,70	30,39	1,97	2,42	1,43	1,41
Lixiviação após suporte	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Observou-se que o REEE possui maior quantidade de ferro e cobre, ambos são metais cujas fases são ativas em processos catalíticos, em especial em reações de oxidação. Os resultados de AA mostraram que após o suporte em bentonita os metais contidos no REEE não são lixiviados. Com base nos dados apresentados, foram sintetizados e caracterizados, duas novas classes de materiais a partir de REEE, a primeira com o suporte do REEE em bentonita, e a segunda com o suporte do resíduo em bentonita e posterior hidrofobização, ambas as classes com maior percentual de REEE (10,15 e 20%).

5.1 Caracterização dos Materiais

Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X, Termogravimetria, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Ângulo de contato, e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X, com o objetivo de verificar se o suporte do REEE em bentonita, para os materiais da série BAREEE, e posterior hidrofobização, para os materiais da série BARH, ocorreram sem que a morfologia da argila sofresse grandes alterações.

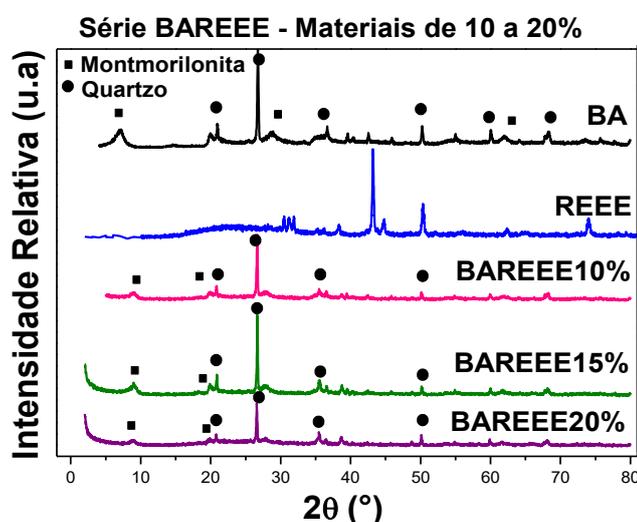
5.1.1 Difração de Raios-X

A análise por difração de Raios-x (Figura 14) para a bentonita indicou a presença de quartzo, mineral comum em argilas do tipo bentonita, além da presença do argilomineral principal, montmorilonita. Verificou-se que a característica estrutural da montmorilonita permanece nos materiais BAREEE, bem como os picos referentes

ao quartzo. Observou-se em 2θ igual a 50° , a sobreposição dos picos do REEE e do quartzo na bentonita, o que impede distinguir a procedência nos materiais.

A inserção de moléculas no espaço interlamelar da estrutura montmorilonita, argilomineral predominante na argila bentonita, altera a distância interplanar basal das lamelas, sendo evidenciado em padrões de difração de Raios-X pelo deslocamento do pico referente ao plano 001 da montmorilonita, que aparece normalmente em torno de 7° (PAIVA *et. al.*, 2008; ELMASHAD, 2017).

Figura 14 - Padrões de difração dos materiais BAREEE



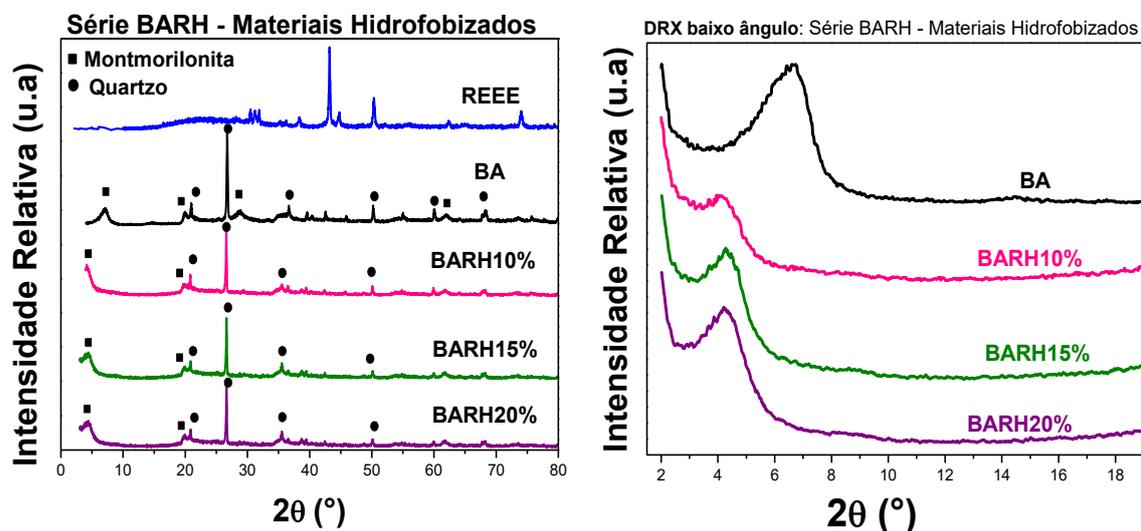
Observou-se, para os materiais BAREEE, um deslocamento desse pico de 7° para em média 10° , confirmando a inserção de REEE na região interlamelar da montmorilonita. É possível comprovar, também que houve uma redução da distância interlamelar do argilomineral, comprovado pelo deslocamento do pico para direita. Onde os maiores os ângulos de difração estarão associados às famílias de menor distância interplanar (PAIVA *et. al.*, 2008).

Já para os materiais BARH (Figura 15) foi possível observar que a característica estrutural da argila também foi preservada e também houve a sobreposição dos picos do REEE e do quartzo na bentonita, em 2θ igual a 50° , o que impede a distinção da origem desses picos nos materiais BARH.

Para evidenciar a presença do surfactante nos materiais hidrofobizados, foi realizada a difração de raios-x de baixo ângulo, sendo apresentada na Figura 15. Após a impregnação com CTAB foi possível observar o deslocamento do pico correspondente à distância basal (d_{001}) em 7° para em média 4° . Esse deslocamento

indica que a distância interplanar basal da argila nos materiais BARH foi aumentada com a inserção do CTAB na região interlamelar da montmorilonita (PAIVA *et. al.*, 2008; ELMASHAD, 2017).

Figura 15 - Padrões de difração dos materiais BARH

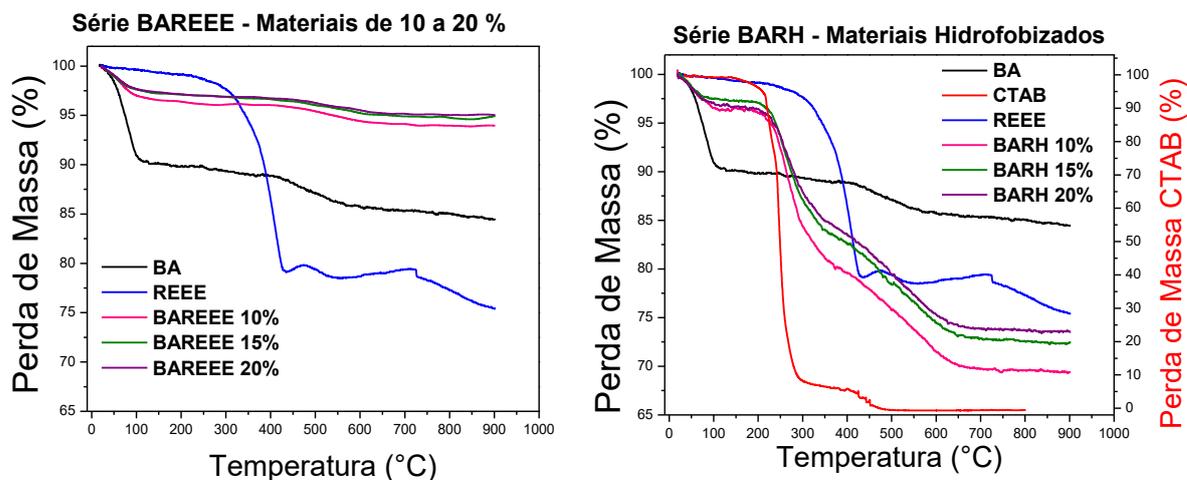


Observou-se, para os materiais BARH, que embora a quantidade de CTAB utilizada fosse a mesma para todos os materiais, houve melhor impregnação do surfactante no material BARH10%, evidenciado pelo maior deslocamento do pico referente a d_{001} da montmorilonita. Sendo justificado pelo menor percentual de REEE impregnado, uma vez que, quanto maior o percentual de REEE que entra na lamela da BA, menor será a disponibilidade de cátions trocáveis para a entrada do CTAB. Por essa razão, foi observado a diminuição na quantidade de CTAB com o aumento do percentual de REEE.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 16 apresenta os resultados de termogravimetria (TG) para a bentonita, REEE e materiais sintetizados.

Figura 16 - Curvas Termogravimétricas para os materiais desenvolvidos



A análise termogravimétrica (Figura 16) mostrou que a bentonita possui duas perdas de massa principais, sendo a primeira em torno de 80 °C, referindo-se a moléculas de água adsorvidas na superfície da argila, e a segunda em torno de 400 °C, referente desidroxilação e colapso da estrutura, onde a bentonita perde sua característica de estrutura lamelar (CAVALCANTE, 2014). Os percentuais de perdas de massa para a bentonita são de 10% para o primeiro evento e 3% para o segundo.

O REEE tem uma perda de 20% de massa em torno de 400 °C, referente à degradação dos compostos orgânicos poliméricos presentes na composição dos equipamentos eletroeletrônicos. Já o CTAB apresenta perda de 100% de massa em 250 °C referente a sua oxidação, uma vez que é uma molécula orgânica e quando oxidada gera como produto gás carbônico, NO_x e água.

A TG dos materiais sintetizados mostrou perda de água inicial, em percentuais que variam de 3 a 4%. Esses percentuais, menores, se devem ao fato dos materiais terem sido tratados termicamente, no processo de síntese. E no caso dos materiais BARH, terem sido secos à 60 °C, colaborando para a evaporação da maior parte dessa água aderida superficialmente.

Por meio das curvas termogravimétricas foi possível distinguir as perdas de massa referentes a água, CTAB e ao colapso da estrutura da bentonita, em ambas as classes de materiais. Não foi evidenciado perda de massa referente aos compostos poliméricos do REEE, uma vez que esses foram degradados durante o processo de síntese dos materiais. Para os materiais BAREEE a primeira perda de

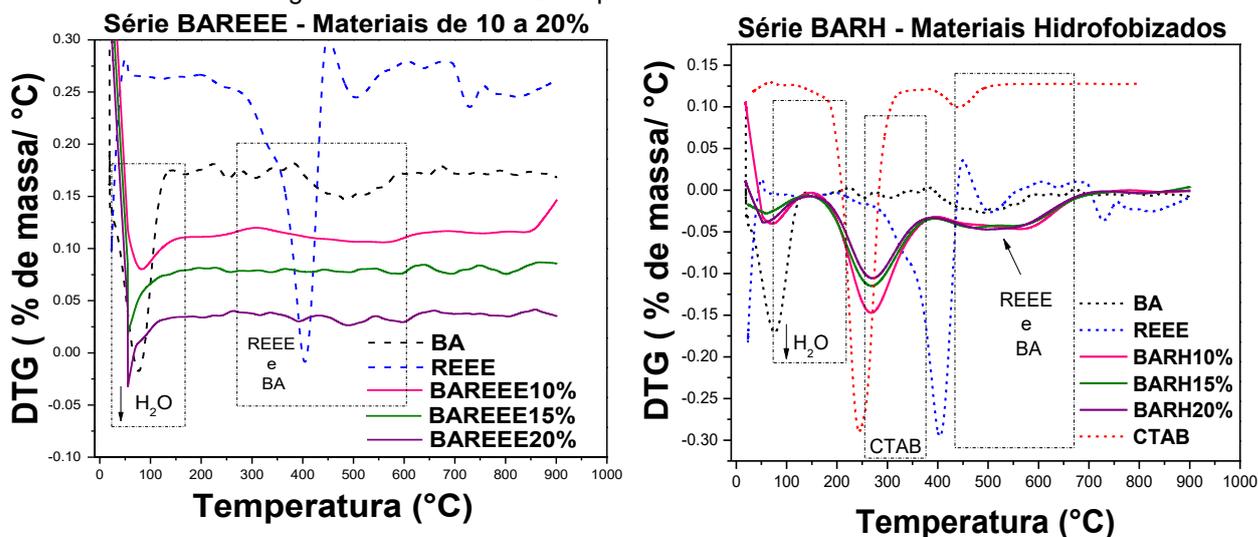
massa refere-se à água adsorvida e a segunda, ao colapso da estrutura da bentonita. Para os materiais BARH, a primeira perda de massa refere-se à água adsorvida, a segunda refere-se ao CTAB e a terceira perda de massa foi referente ao colapso da estrutura da bentonita. A Tabela 2 relaciona os percentuais de perda de massa de cada evento nos materiais desenvolvidos.

Tabela 2 - Percentual de perda de massa dos materiais desenvolvidos

Material	Percentual de perda de massa em cada evento			Percentual de perda de massa total
	Água	CTAB	Colapso da estrutura da BA	
BAREEE10%	4 %	-	2 %	6 %
BAREEE15%	3 %	-	2 %	5 %
BAREEE20%	3 %	-	2 %	5 %
BARH10%	4 %	17 %	10 %	31 %
BARH15%	3 %	15 %	10 %	28 %
BARH20%	4 %	12 %	10 %	26 %

Observou-se, por meio da Tabela 2, que os materiais BARH com menor percentual de REEE perderam maior percentual de massa, referente à maior presença CTAB, em concordância os resultados de DRX obtidos. Realizou-se também a derivada das curvas de termogravimetria, para melhor visualização dos eventos. A Figura 17 apresenta as curvas de DTG dos os materiais sintetizados.

Figura 17 - Curvas de DTG para materiais desenvolvidos

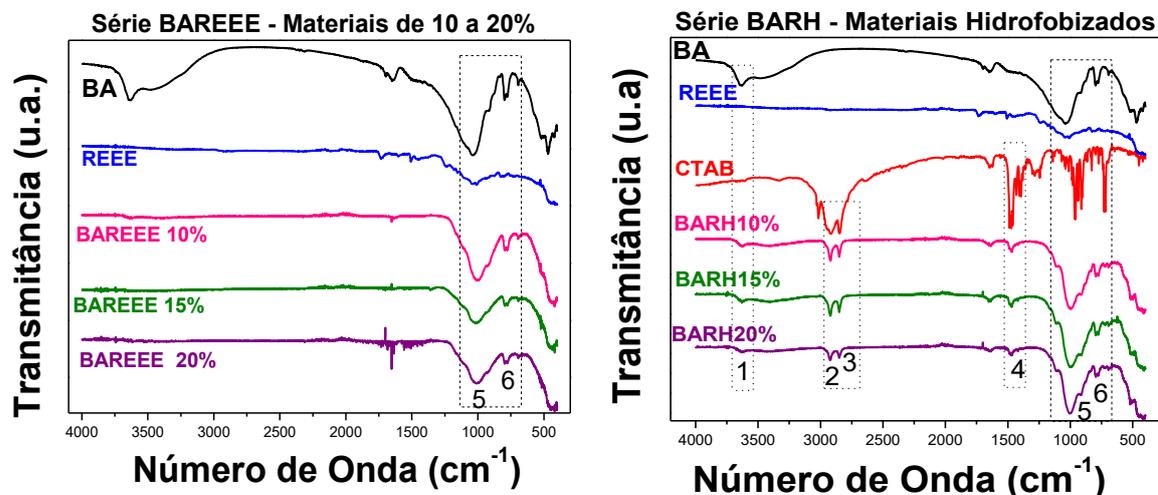


Por meio da DTG observou-se a melhor separação dos eventos de perda de massa, nos materiais BARH, e verificou-se que a perda de CTAB foi em uma temperatura maior (~ 270 °C) que a do CTAB puro (250 °C), sendo justificado pela interação do surfactante com a estrutura da argila.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos materiais precursores e sintetizados estão apresentados na Figura 18. Observou-se que o REEE possui baixa absorção na região do IV, evidenciado pelas bandas pouco intensas observadas para esse material. Além disso, o índice de banda em torno de 1000 cm^{-1} se sobrepõe a bandas características da argila bentonita, não podendo atribuir as bandas nos materiais sintetizados. Os espectros dos materiais BAREEE apresentaram predominância das bandas provenientes do suporte. Para os materiais BARH, observou-se o aparecimento de bandas características do CTAB. A presença do surfactante não pode ser quantificada uma vez que os valores de massa utilizados para realizar a análise não foram iguais, mas o aparecimento de algumas bandas características do CTAB nos espectros de todos os materiais sintetizados, comprovou, portanto, a impregnação do mesmo na argila.

Figura 18 - Espectro de Infravermelho para os materiais



Os números de onda referentes às bandas identificadas foram relacionados e apresentados na Tabela 3. Em concordância com as referências utilizadas (SHEN *et. al.*, 2002; KUNG e HAYES, 1993; SAU e MURPHY, 2005), as bandas observadas na região de $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ (banda 1) correspondem ao estiramento de ligações OH presentes na estrutura da argila. As bandas verificadas em torno de 1040 e 790 cm^{-1} (banda 5 e 6) são devidas ao estiramento de ligações Si-O e aos estiramentos das ligações Al(Mg)-O-, respectivamente, correspondentes à estrutura cristalina da montmorilonita. As bandas em, aproximadamente, 2900 e 2800 cm^{-1} (bandas 2 e 3) são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-CH₂, respectivamente, pertencentes à cadeia carbônica do CTAB, além de bandas observadas na faixa de 1470 cm^{-1} , pertencentes à deformação angular assimétrica das ligações N⁺-CH₃ (banda 4).

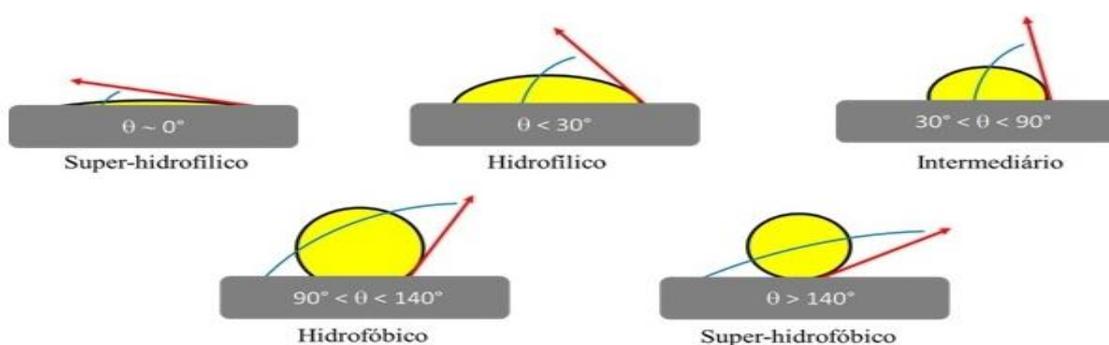
Tabela 3 - N° de onda das bandas identificadas nos espectros de IV para os materiais sintetizados e precursores

Bandas	N° de Onda (Série 60°)	Atribuições
1	3622 cm ⁻¹	$\nu(\text{O-H})$
2	2925 cm ⁻¹	$\nu_a(\text{C-CH}_2)$
3	2846 cm ⁻¹	$\nu_s(\text{C-CH}_2)$
4	1467 cm ⁻¹	$\delta_a(\text{N}^+-\text{CH}_3)$
5	1040 cm ⁻¹	$\nu(\text{Si-O})$
6	790 cm ⁻¹	$\nu(\text{Al(Mg)-O-})$

5.1.4 Ângulo de Contato

A análise por ângulo de contato teve como finalidade verificar o grau de hidrofobicidade conferida aos materiais BARH, evidenciando se os materiais se tornaram híbridos. O ângulo de contato é o ângulo que uma gota de água faz em contato com a superfície do material sólido. Quando os materiais são hidrofílicos, a gota de água se espalha por ter maior interação com a superfície formando um menor ângulo de contato e contrário se aplica quando os materiais são hidrofóbicos. A Figura 19 exemplifica o processo de análise.

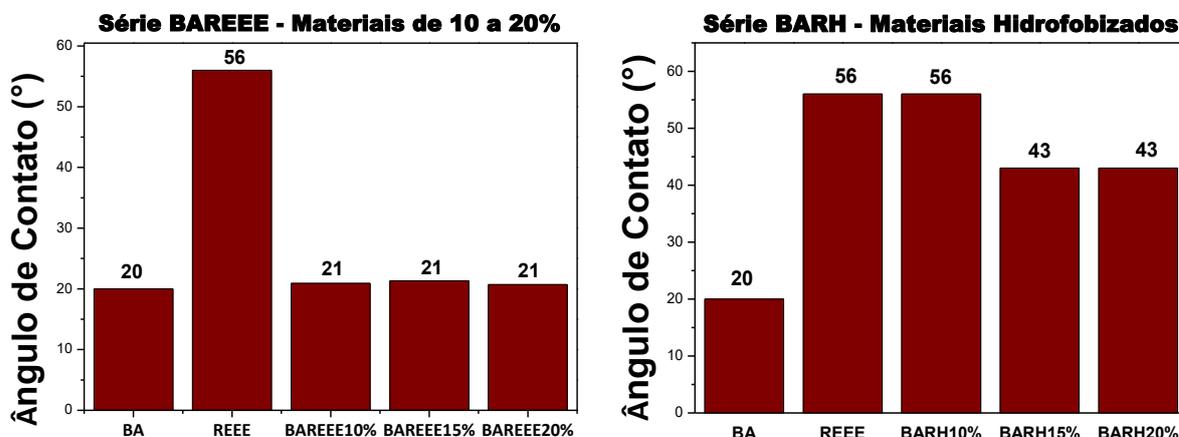
Figura 19 - Análise por ângulo de contato



Fonte: (Olhar Nano, 2017)

A Figura 20 mostra os valores de ângulo de contato obtidos para os materiais.

Figura 20 - Ângulo de Contato dos Materiais desenvolvidos



Com base nos resultados observou-se que a bentonita tem ângulo de contato igual a 20°, evidenciando sua característica hidrofílica, enquanto o REEE tem ângulo de contato igual a 56°, devido aos compostos poliméricos presentes na composição dos equipamentos eletrônicos. Para os materiais BAREEE a hidrofobicidade dos materiais não aumentou, visto que o tratamento térmico realizado durante a síntese dos materiais remove toda a matriz polimérica presentes nesse resíduo. Logo, era esperado que os materiais BAREEE conservasse a característica hidrofílica da bentonita.

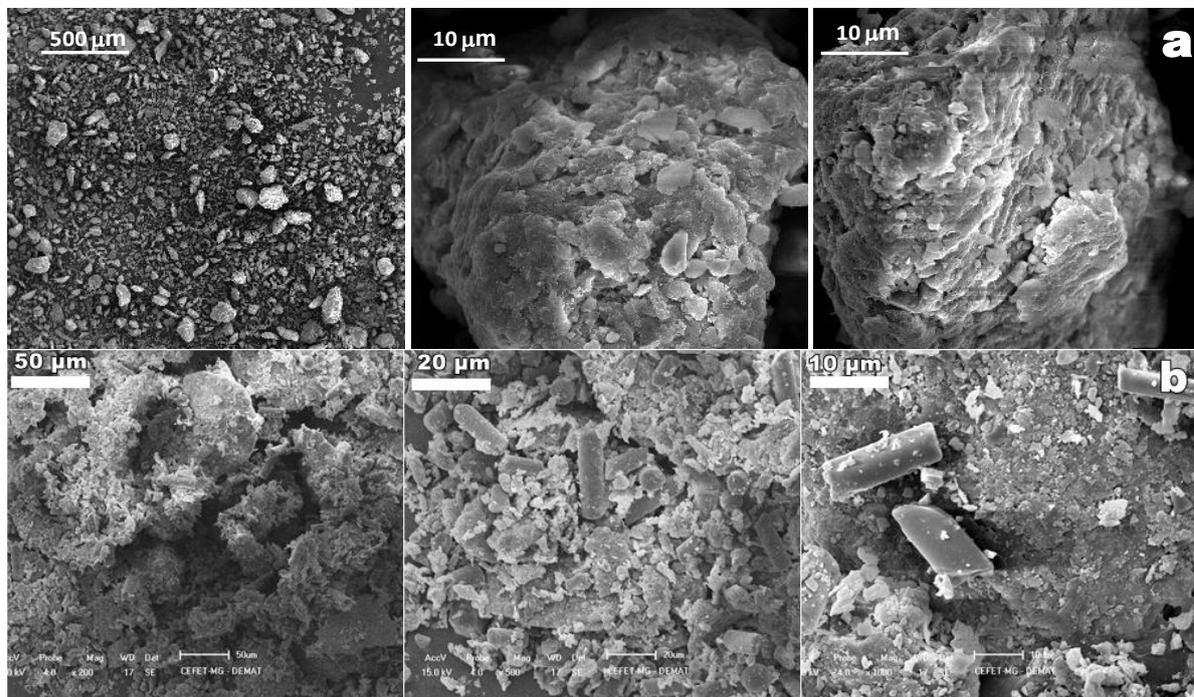
Foi possível constatar um aumento do ângulo de contato da bentonita em decorrência da inserção do surfactante, nos materiais BARH. Em concordância com os resultados apresentados no DRX e TG, notou-se a inserção de maior quantidade de CTAB no material BARH10%, evidenciado pelo maior ângulo de contato, justificado pelo menor percentual de REEE na região interlamelar da argila e maior disponibilidade para entrada do CTAB. É importante ressaltar que o aumento da hidrofobicidade não pode ser associado à presença do REEE, justificado pelo tratamento térmico realizado durante a síntese dos materiais.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por MEV possibilitou ver a morfologia dos materiais. Em razão da quantidade de REEE e de CTAB, nos materiais BARH, utilizada ser pequena não foi possível verificar a mudança de morfologia nos materiais por MEV. A Figura 21

apresenta o MEV para os materiais precursoros, a Figura 22 para os materiais BAREEE e a Figura 23 para os materiais hidrofobizados.

Figura 21 - MEV da Bentonita (a) e do Resíduo eletroeletrônico (b)



Observou-se, na Figura 21, que não há uma distribuição homogênea de partículas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos, tendo, portanto, uma distribuição de partículas irregular, para o REEE e BA. Observou-se ainda a presença de grãos menores aglomerados no MEV da bentonita, sendo provavelmente, partículas de argilominerais.

Verificou-se que as características de superfície irregular se mantiveram nos materiais BAREEE após a impregnação do REEE (Figura 22). E para os materiais BARH, (Figura 23) também se observou a predominância de superfícies irregulares, entretanto, notou-se uma redução nos tamanhos dos grãos em relação a bentonita.

Figura 22 - Resultados do MEV dos materiais BAREEE

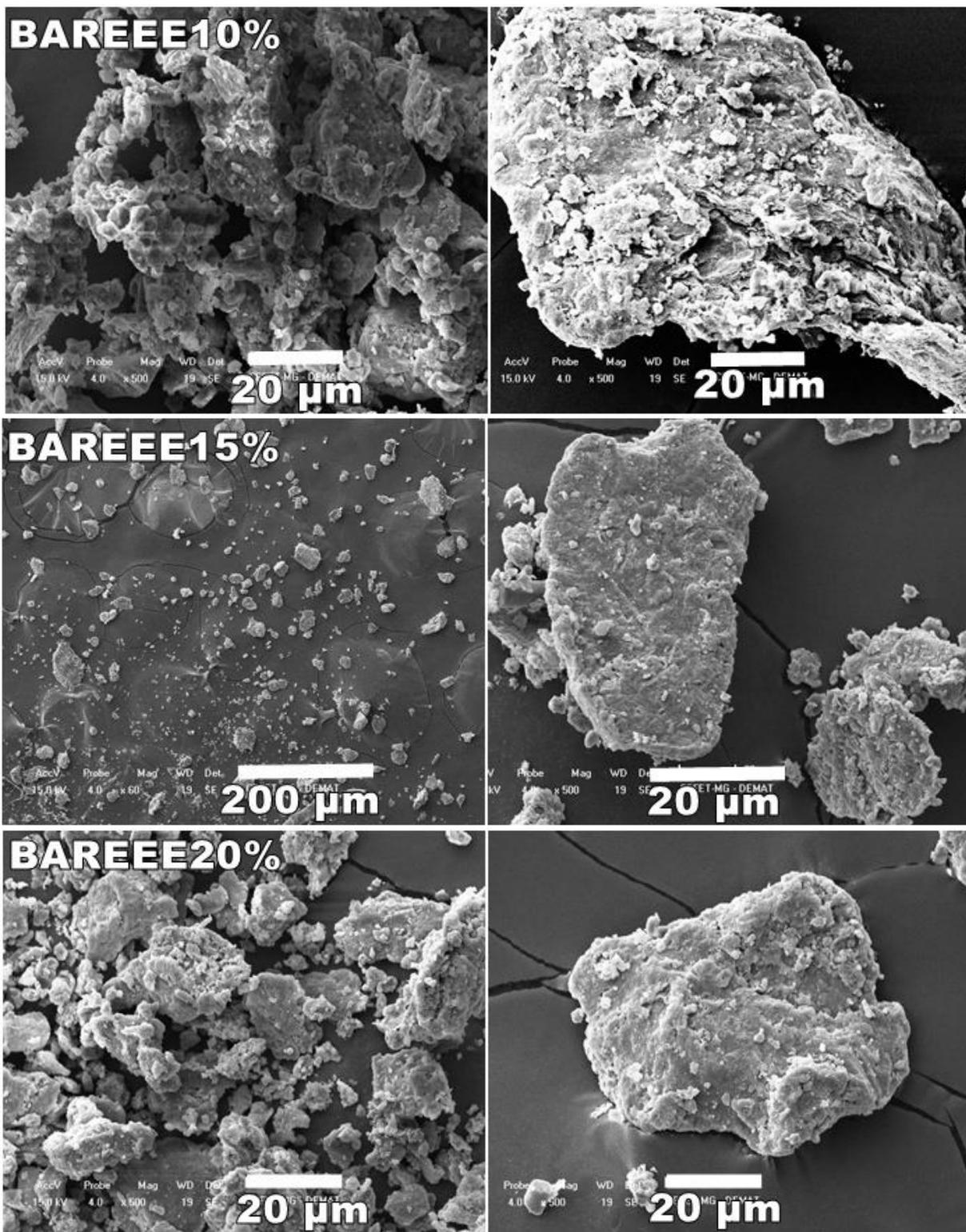
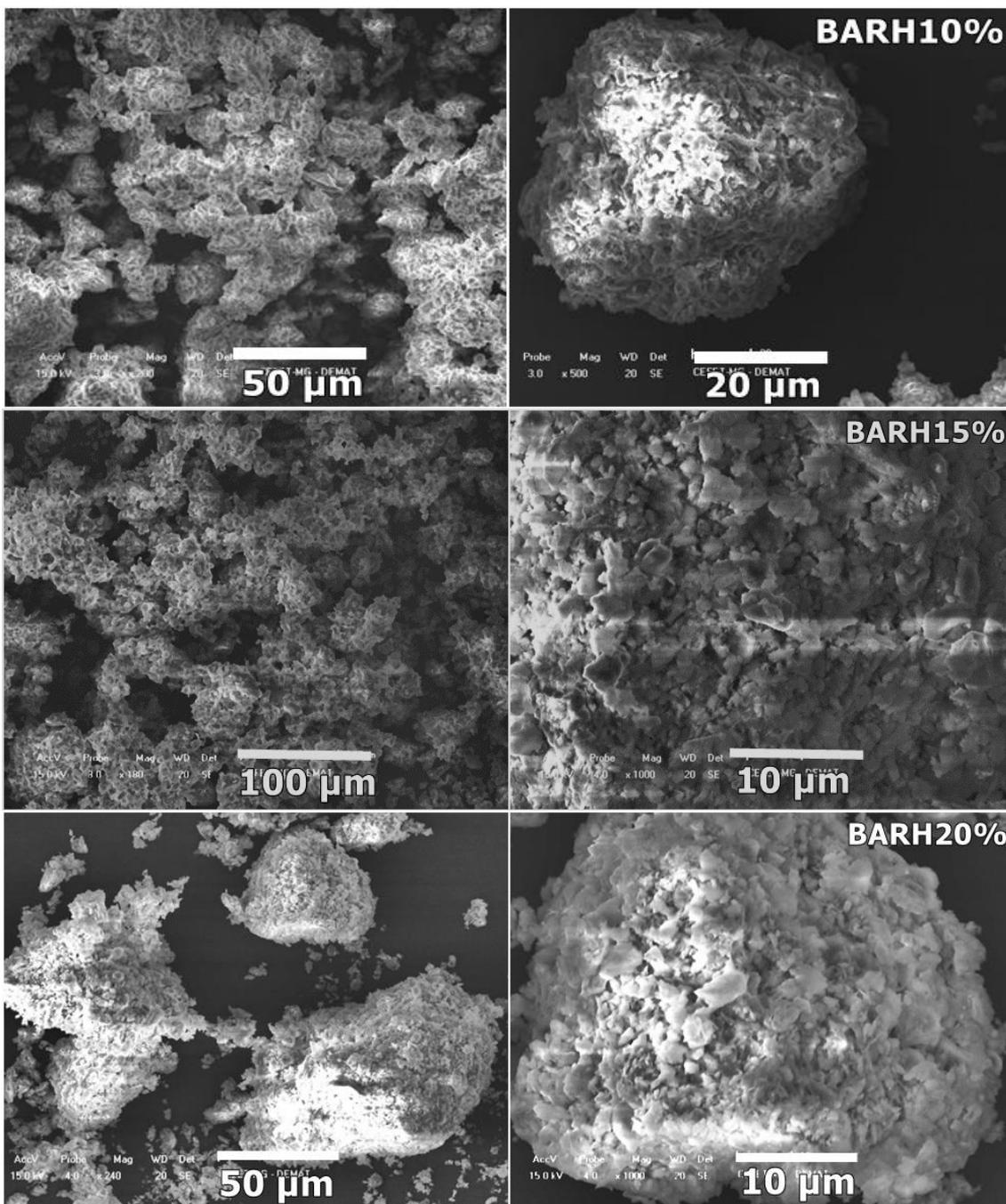
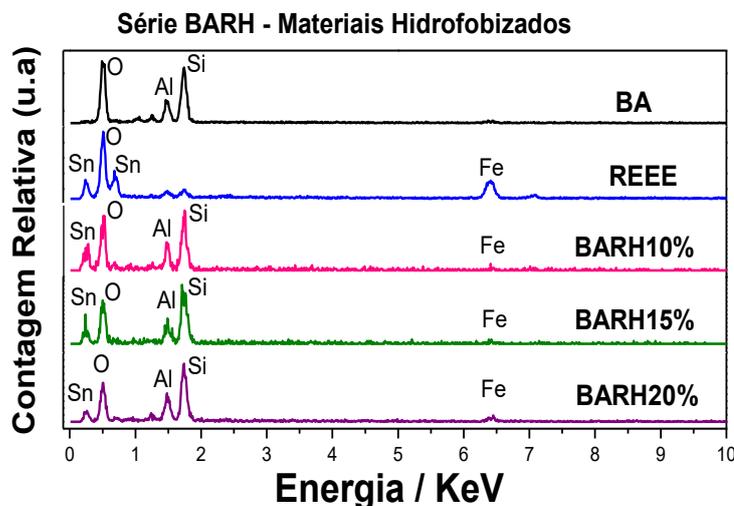


Figura 23 - Resultados do MEV dos materiais hidrofobizados



Como forma de evidenciar a impregnação do REEE na bentonita, nos materiais BARH, realizou-se o mapeamento químico elementar por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). A Figura 24 apresenta o gráfico de EDS para os materiais BARH.

Figura 24 - Espectro de EDS para os materiais BARH



Observou-se, pelo mapeamento químico elementar, que os materiais mostraram presença de estanho e ferro, comprovando a impregnação de REEE nos materiais hidrofobizados.

5.2 Aplicações

Os materiais sintetizados foram aplicados em testes de oxidação de corantes têxteis utilizando como moléculas modelo de corantes, o Azul de Metileno (AM), em meio aquoso. Bem como na oxidação de compostos nitrogenados modelo, como a Quinolina (QN), em meio bifásico (ciclohexano e acetonitrila). Realizou-se também testes de adsorção do diclofenaco de sódio, molécula modelo para simular a remoção de poluentes emergentes.

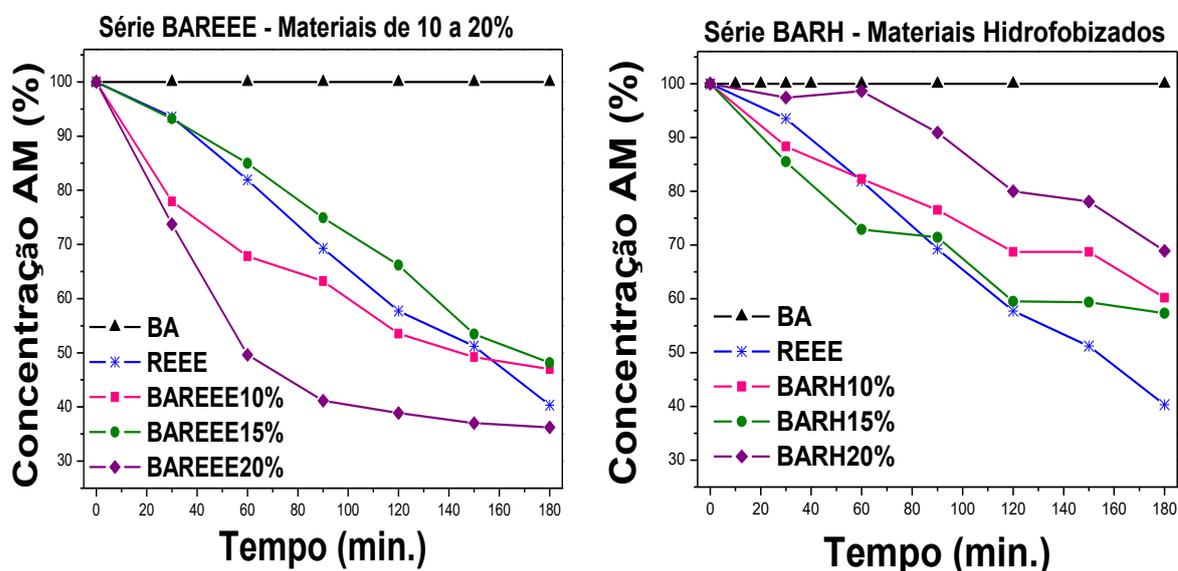
A aplicação dos materiais desenvolvidos em reações de oxidação de corantes têxteis e adsorção de fármacos atesta acerca da capacidade desses catalisadores de realizarem a remoção em meios aquosos. O emprego dos materiais em reações de oxidação de Quinolina em meio bifásico evidencia se os mesmos têm potencial de oxidar em meios de diferentes polaridades, simulando a desnitração de combustíveis a base de petróleo, que, a partir da combustão geram óxidos de nitrogênio ou NO_x, principais responsáveis na formação de chuva ácida. Assim, as reações de aplicação comprovam a eficiência na síntese de materiais híbridos.

5.2.1 Testes de Foto Fenton

Realizaram-se os testes de foto fenton com os materiais desenvolvidos, para o corante AM. O efeito de adsorção foi eliminado deixando a solução de corante em

contato com o material no escuro por 30 minutos. A Figura 25 apresenta os resultados da cinética de remoção do corante (%) em função do tempo (minutos).

Figura 25 – Resultados de cinética de foto fenton para o corante Azul de metileno 1000 mg L⁻¹

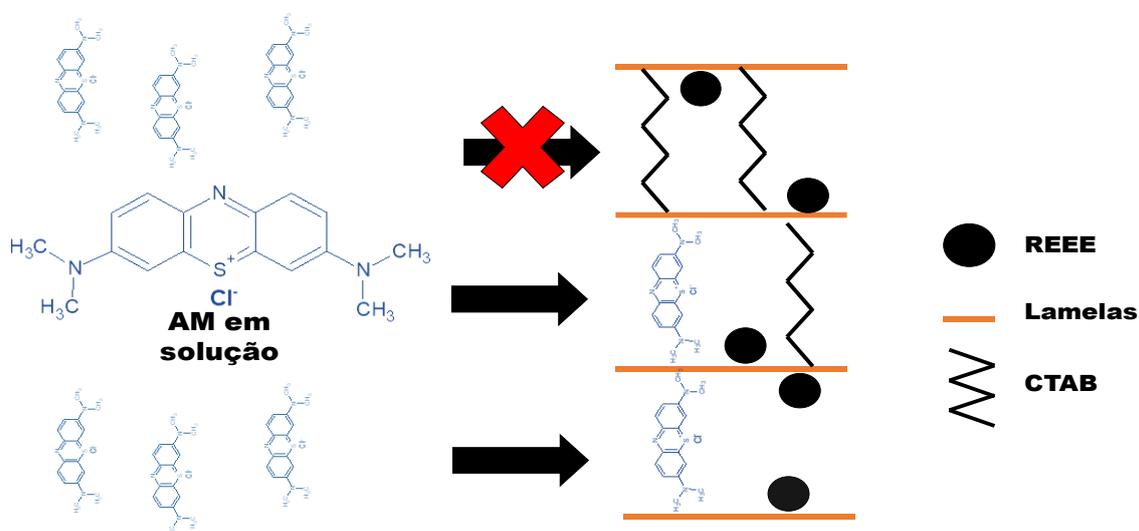


Foi possível observar que o suporte, bentonita, não apresenta atividade na oxidação de AM. Já o REEE apresentou 60% de remoção de AM, mas sua utilização sozinho não é viável, uma vez que lixivia os contaminantes de sua composição. Os percentuais de remoção foram de 54, 52 e 64% para BAREEE10%, BAREEE15% e BAREEE20%, respectivamente. Observou-se que o material com 20% apresentou maior remoção de AM em relação aos demais materiais e até mesmo em relação ao REEE puro, possivelmente pela melhor dispersão das fases ativas do REEE na bentonita o que aumentou a atividade do material. Quanto a cinética de reação, observou-se que os materiais de 15 e 20 %, possuem maior velocidade de remoção que o REEE puro, podendo ser justificado pela melhor dispersão das fases ativas do resíduo na argila.

Para os materiais hidrofobizados observou-se que o REEE puro teve o maior percentual de remoção, sendo de 60% e de 40%, 43% e 32% para BARH 10%, BARH 15% e BARH 20%, respectivamente. Quanto a cinética de reação, observou-se que os materiais de 10 e 15 %, mostraram maior velocidade de remoção, inicialmente, em relação ao REEE puro, entretanto, observou-se uma queda da velocidade ao passar do tempo, sendo justificado pela quantidade de compostos na região interlamelar da bentonita. Verificou-se, também, que os percentuais de

remoção de AM para os materiais BAREEE, foram maiores que para os materiais BARH, podendo ser justificado pela quantidade REEE e CTAB impregnado na região interlamelar dos materiais BARH. Isto é, para que ocorra a remoção do AM, a molécula do corante deve entrar nas lamelas da argila, e uma vez que algumas regiões interlamelares estão impregnadas tanto com REEE, quanto com CTAB, a entrada da molécula de AM é impossibilitada, reduzindo a atividade desses materiais quanto a remoção do AM. A Figura 26 apresenta o esquema de remoção de AM para os materiais.

Figura 26 - Esquema de AM para os materiais BARH



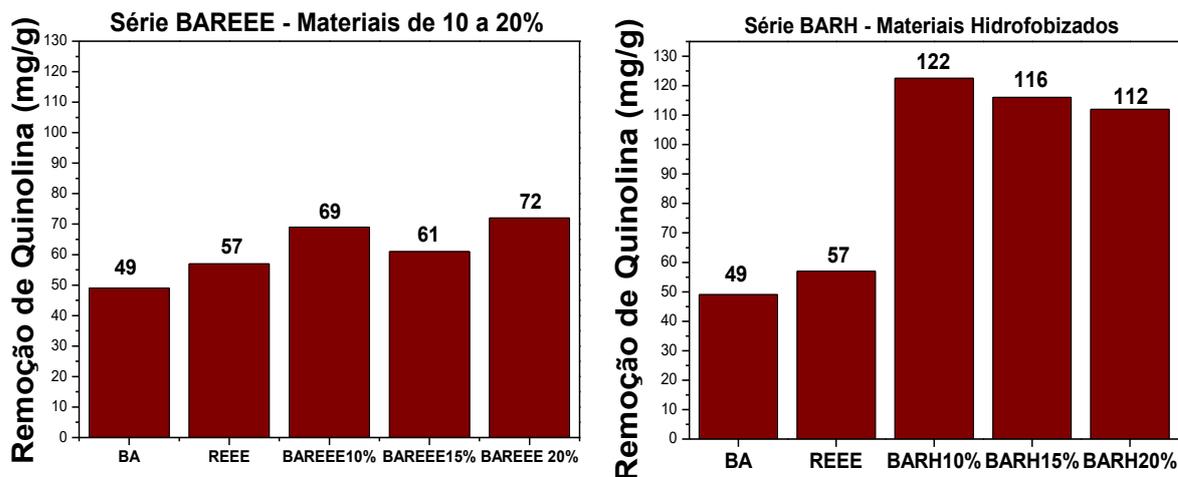
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em estudos anteriores do grupo de pesquisa, realizou-se o estudo da remoção de AM por bentonitas hidrofobizadas com CTAB, e os resultados mostraram que a medida que a concentração de surfactante aumenta, a remoção de AM, diminui. Visto que, a remoção do AM se dá por troca catiônica, o mesmo mecanismo de entrada do CTAB, e uma vez que há o CTAB na região interlamelar da argila, menor é a quantidade de cátions trocáveis, conseqüentemente, menor é a quantidade de AM que será removido.

5.2.2 Teste de Oxidação de Quinolina

As reações de oxidação de Quinolina foram realizadas em meio bifásico (acetonitrila e ciclohexano), a fim de avaliar a interação dos materiais com meios de polaridades diferentes. A Figura 27 apresenta os resultados de remoção da quinolina.

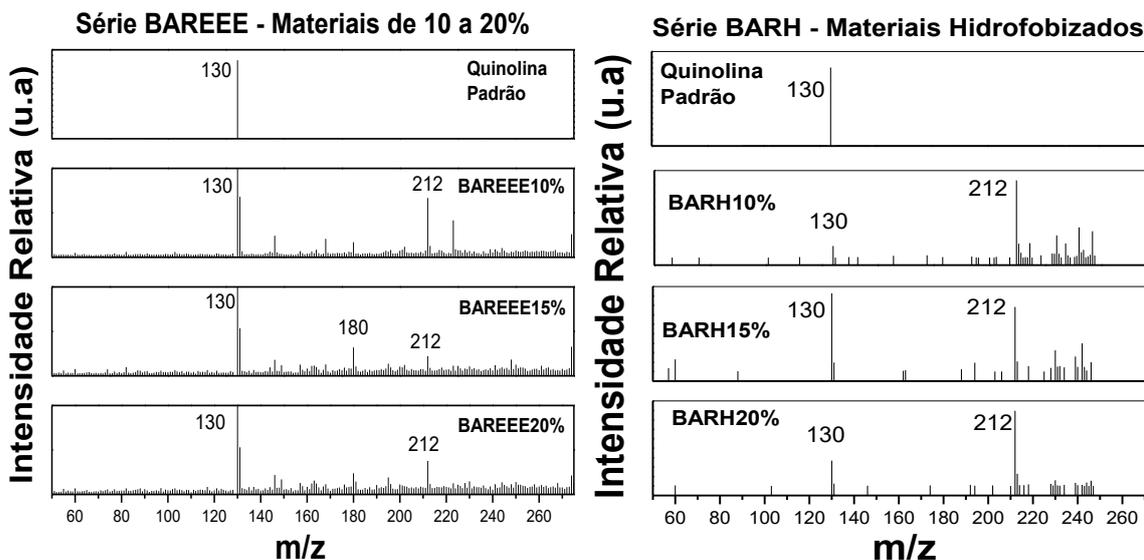
Figura 27 – Remoção de quinolina para os materiais desenvolvidos



Observou-se que a bentonita pura tem a capacidade de remoção de 49 mg/g de catalisador da quinolina. O REEE, por sua vez, mostrou uma remoção de 57 mg/g de catalisador. Verificou-se que os materiais BAREEE, foram capazes de remover, relativamente, quantidades maiores que os precursores. Tal fato pode ser associado a interações que podem ter ocorrido entre o REEE e o suporte que pode ter melhorado a remoção de quinolina. Os materiais BARH, tiveram um desempenho melhor, se comparados com os BAREEE, que pode ser associado à presença do CTAB. Visto que o aumento da hidrofobicidade melhorou o contato dos materiais com as duas fases, aumentando a quantidade de quinolina removida.

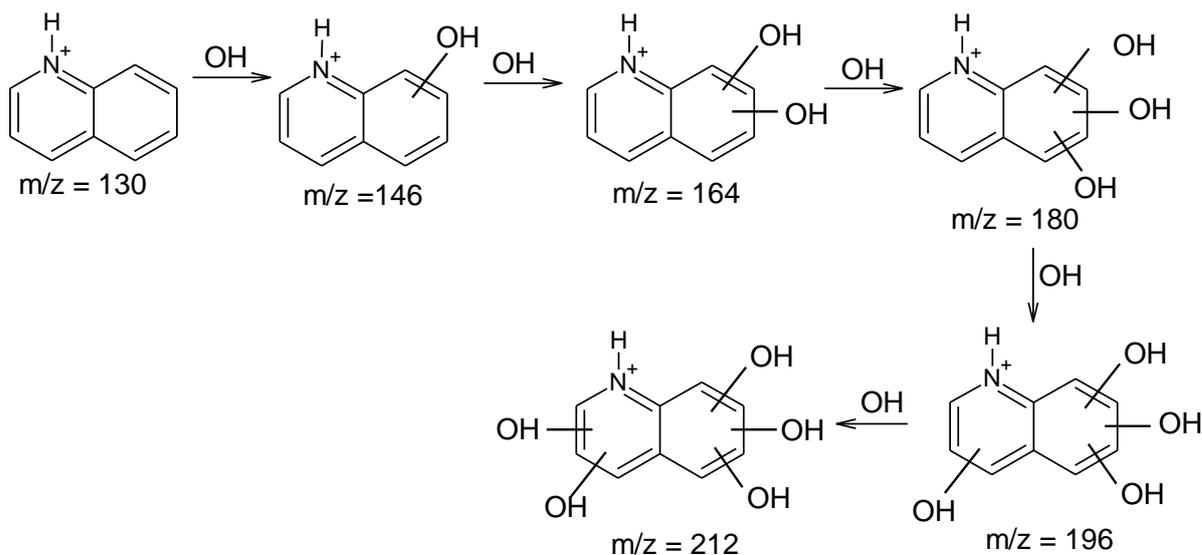
A molécula de quinolina, na presença dos radicais $\bullet\text{OH}$, sofre hidroxilações sucessivas, gerando produtos de oxidação mais polares. Os produtos de oxidação podem ser evidenciados quando analisados por Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray. A fim de verificar produtos de oxidação, realizou-se ESI-MS, de alíquotas finais dos testes de oxidação de quinolina. A Figura 28 apresenta os espectros obtidos.

Figura 28 - Espectros de ESI-MS para alíquotas finas dos testes de oxidação de quinolina



Por meio dos espectros percebeu-se que a quinolina apresenta um pico de $m/z=130$, referente à sua protonação ($C_9H_7NH^+$). Nos materiais, de ambas as séries, observou-se o aparecimento de um pico mais intenso de $m/z = 212$. Este refere-se à quinolina hidroxilada cinco vezes (Figura 29). Para os materiais BARH, verificou-se também a diminuição na intensidade no pico de $m/z = 130$. A Figura 29 mostra o mecanismo de oxidação proposto até chegar nesse produto.

Figura 29 - Mecanismo proposto para formação dos produtos de oxidação da quinolina

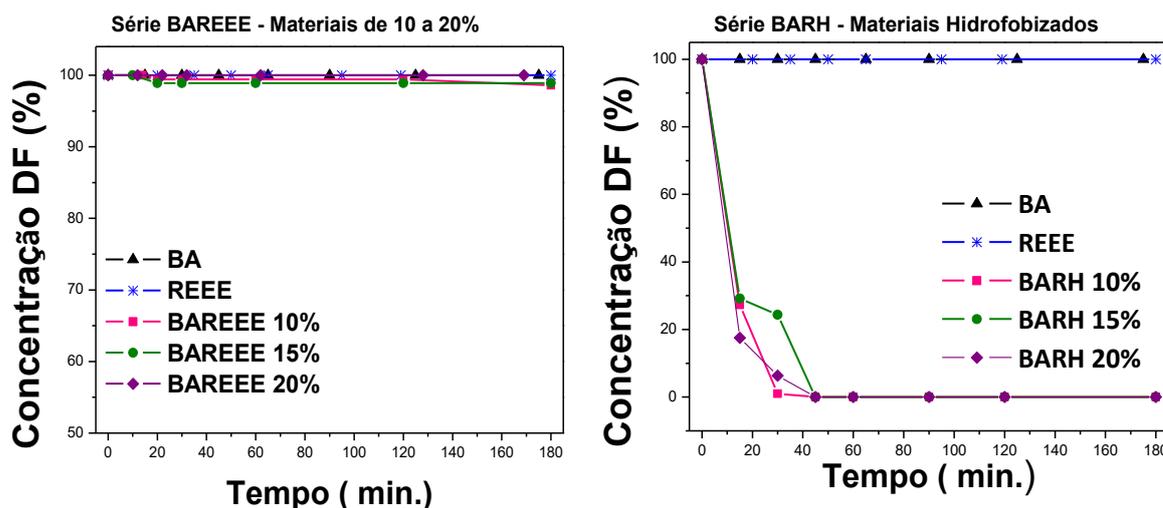


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Teste de Adsorção de Diclofenaco de Sódio

Realizou-se também testes de adsorção do fármaco Diclofenaco de sódio, na concentração de 50 mg L^{-1} . A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para esse teste.

Figura 30 - Gráficos de cinética de adsorção de DF



Observou-se que todos os materiais hidrofobizados adsorveram 100% do fármaco, em um tempo próximo de 40 minutos. Em contrapartida, os materiais BAREEE não foram capazes de remover quantidades significativas do fármaco. Isso pode ser justificado, pelo fato de a reação ter sido feita em pH alcalino, onde o DF se encontra carregado negativamente e os minerais presentes na argila natural, contém cargas negativas devido à substituição isomórfica nos locais tetraédrico e octaédrico de suas estruturas, o que ocasiona na repulsão desses contaminantes (SUN et al., 2017). Nos materiais BARH, a repulsão não ocorre, sendo o processo de adsorção favorecido por interações de Van der Waals do DF com o surfactante CTAB, inserido nas lamelas da argila bentonita.

De forma geral, observou-se que os materiais hidrofobizados obtiveram maior percentual de remoção que os materiais não hidrofobizados, o que indica que a presença do surfactante na região interlamelar da bentonita melhora a interação dos materiais desenvolvidos com o contaminante, facilitando sua remoção. Tais resultados são concordantes com a literatura, como no caso da remoção de quinolina, há trabalhos em que outros materiais hidrofobizados foram utilizados e mostraram resultados de $38,6 \text{ mg g}^{-1}$ (Mambrini et al. 2013), 15 mg g^{-1} (Wen et al.,

2010), entre outros. Para remoções de fármacos, também há trabalhos onde materiais hidrofobizados tiveram melhor desempenho, como na modificação de clinoptilolita, phillipsite e chabazita com cloreto de cetilpiridínio catiônico os resultados de remoção de DF foram de 49, 54 e 21 mg g⁻¹, respectivamente (SERRI et al., 2016). Para montmorilonitas (MMT) também há estudos para a remoção de contaminantes após modificações, onde uma MMT modificada pelo poloxâmero 188 resultou em uma remoção de DF de 108 mg g⁻¹ (DATTA; KAUR, 2014).

6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram sintetizados duas séries de materiais. Materiais baseados em REEE suportados em bentonita e materiais baseados em REEE suportados em bentonita hidrofobizados. Os mesmos foram caracterizados e aplicados em remoção de contaminantes ambientais. As caracterizações por TG, IV e DRX evidenciaram a presença do REEE e CTAB utilizado para conferir propriedades hidrofóbicas aos materiais BARH. O ângulo de contato mostrou que os materiais BAREEE permaneceram hidrofílicos e os materiais BARH tiveram aumento da hidrofobicidade.

As eficiências dos materiais híbridos foram comprovadas através da sua aplicação em testes de remoção de contaminantes em meios de polaridades diferentes. Os catalisadores desenvolvidos mostraram boa atividade catalítica nos testes de remoção de Azul de Metileno removendo até 64% para os materiais BAREEE e até 40% para os materiais BARH. Para os testes de quinolina a capacidade de remoção foi de até 72 mg/g de material para a série BAREEE e de até 122 mg/g para a série BARH. Para os testes de remoção do diclofenaco de sódio, os materiais BARH foram capazes de remover 100% do fármaco ao contrário dos materiais BAREEE, que não removeram o DF presente em solução.

A presença do CTAB, nos materiais BARH provocou o aumento da atividade catalítica através da melhoria na interação com substratos hidrofóbicos, quando comparado com os materiais BAREEE. Portanto, os materiais híbridos desenvolvidos foram empregados na remoção de contaminantes orgânicos em efluentes, obtendo resultados satisfatórios, além de terem sido sintetizados a partir de precursores de baixo custo e ampla disponibilidade, o que contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras têm-se:

- Aplicação em remoção de outros contaminantes, como por exemplo, hormônios;
- Teste em efluentes reais;
- Reuso dos materiais nos testes realizados;
- Testes de lixiviação para os materiais BAREEE;
- Testes de toxicidade para os materiais BAREEE;
- Publicação de artigo e submissão de patente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). **Petróleo e Derivados**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-e-derivados2?view=default>>. Acesso em: 29 out. 2017.

AGUIAR, André; FERRAZ, André; CONTRERAS, David; RODRÍGUES, Jaime. Mecanismo e aplicação da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

ALBIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/historico-aplicacao>>. Acesso em: 06 dez. 2016.

ALLEN, S.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 175-192, jul. 2005.

ALMEIDA, D. G.; SILVA, M. G. C.; MIRANDA, R. C. M; MACIEL, C. C. S.; GUSMÃO, N. B. Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos. **Scientia Plena**, Recife, v. 8, n. 5, p.1-10, mar. 2012.

ALVES, Bruno Taveira da Silva. **Aplicação da argila bentonita modificada como adsorvente para remoção de hidrocarbonetos de petróleo**. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande - PB, 2015.

ALVES, Fernanda Cristina. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013

AL-WAHBI, A. A. M.; DAMMAG, H. A. Q. Removal of methylene blue from aqueous Solutions using yemen bentonite. **Diyala Journal of Engineering Sciences**, Vol. 04, No. 01, p. 30-53, jun. 2011.

ANTUNES, Márjore; ESTEVES, Valdemar I; GUÉGAN, Régis; CRESPO, Janaina S.; FERNANDES, Andreia N.; GIOVANELA, Marcelo. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p.114-121, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>.

ANVISA. **Conceitos Gerais sobre Medicamentos**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/profissionais/conceitos.htm#7>. Acesso em: 28 out. 2017.

ARAÚJO, Marcelo Guimarães; MAGRINI, Alessandra; MAHLER, Cláudio Fernando; BILITEWSKI, Bernd. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, v. 32, n. 2, p.335-342, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.020>.

AYARI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination, Tunisia*, v. 185, n. 1-3, p.391-397, nov. 2005. **Elsevier** BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.046>.

BELHOUCHE, N.; ZAGHOUCHE-BOUDIAF, H.; VISERAS, César. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. **Applied Clay Science**, v. 135, p.9-15, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.031>.

BORBA, L. L. S.; OLIVEIRA, M. F. D.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba. **Perspectiva**, Erechim. v.37, n.139, p. 37-46, setembro,2013.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2006.

DATTA, Monika; KAUR, Manpreet. In vitro release of sodium diclofenac from poloxamer 188 modified montmorillonite as an oral drug delivery vehicle. **International Journal Of Pharmacy And Pharmaceutical Sciences**, Delhi, v. 6, n. 5, p.100-110, mar. 2014.

DIETRICH, Daniel R.; WEBB, Simon F.; PETRY, Thomas. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1-2, p.1-3, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-4274\(02\)00062-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-4274(02)00062-0).

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F; DAL BÓ, M. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p.218-222, jun. 2014.

ELMASHAD, Mohie Eldin. Effect of chemical additives on consistency, infiltration rate and swelling characteristics of bentonite. **Water Science**, p.1-12, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wsj.2017.07.001>.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Diagnóstico da Geração de Resíduos Eletroeletrônicos no Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2009. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/4E1B1104/DiagGer_REE_MG_FEAM_EMPA.pdf. Acesso em: 05 dez. 2016.

HAGEN, Jens. **Industrial catalysis: a practical approach**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-vch Verlag Gmbh & Co. KgaA, 2006.

IMMICH, Ana Paula Serafini. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *azadirachta indica* como adsorvente**. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KOOLIVAND, Ali; MAZANDARANIZADEH, Hamed; BINAVAPOOR, Mohammad; MOHAMMADTAHERI, Abolfazl; SAEEDI, Reza. Hazardous and industrial waste

composition and associated management activities in Caspian industrial park, Iran. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p.9-14, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2016.12.001>.

KUMAR, Amit; HOLUSZKO, Maria; ESPINOSA, Denise Croce Romano. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation And Recycling**, v. 122, p.32-42, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>.

LI, Xiang; ZHOU, Minghua; PAN, Yuwei; XU, Liting; TANG, Zhuoxuan. Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe₀ for wastewater treatment. **Separation And Purification Technology**, v. 178, p.49-55, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.050>.

LIANG, Chuan; LIU, Yuhui; LI, Kun; WEN, Jie; XING, Shengtao; MA, Zichuan; WU, Yinsu. Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. **Separation And Purification Technology**, v. 188, p.105-111, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.027>.

LIMA, Maria J.; SILVA, Cláudia G.; SILVA, Adrián M.t.; LOPES, José C.B.; DIAS, Madalena M.; FARIA, Joaquim L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p.342-351, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.032>.

LIXANDRU, A.; VENKATESAN, P.; JÖNSSON, C.; POENARU, I.; HALL, B.; YANG, Y.; WALTON, A.; GÜTH, K.; GAUß, R. and GUTFLEISCH, O. Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. **Waste Management**, v. 68, p.482-489, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.028>.

MACHADO, A. R. T.; SILVA, A. C. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vís para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis. **Revista Eletrônica Produção & Engenharia**, v. 4, n. 2, p.427-432, jun. 2013.

MAMBRINI, R. V.; SALDANHA, A. L.M.; ARDISSON, J. D.; ARAÚJO, M. H.; MOURA, F.C.C. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic

bentonite. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p.286-293, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.030>

MARTINS, Amanda R.; CUNHA, Igor T.; OLIVEIRA, Aline A.S.; MOURA, Flávia C.C. Highly ordered spherical SBA-15 catalysts for the removal of contaminants from the oil industry. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p.189-196, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.053>.

Ministério do Meio Ambiente – Sistema Nacional de Informação sobre a Gestão de Resíduos Sólidos (SINIR). Disponível em: <<http://sinir.gov.br/web/guest/residuos-industriais>>. Acesso em: 04 dez. 2016.

NANO, Olhar. **O EFEITO LÓTUS**. Disponível em: <<http://www.olharnano.com/artigos/4001/63001/O-efeito-Lótus->>. Acesso em: 30 out. 2017.

NASCIMENTO, Luis Felipe Machado do; SANTOS, Carlos Alberto Frantz dos; NEUTZLING, Daiane Mülling. A Gestão dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) e as Consequências para a Sustentabilidade: As Práticas de Descarte dos Usuários Organizacionais. **Revista Capital Científico – Eletrônica (rcce)**, Rio Grande do Sul, v. 12, n. 1, p.1-18, mar. 2014.

NONES, Janaína.; NONES, Jader; POLI, Anicleto; GONÇALVES, Andrea Trentin; RIELLA, Humberto Gracher; KUHNEN, Nivaldo Cabral. Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B 1 and protect stem cells against cellular damage. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, p.555-561, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.061>.

OLIVEIRA, Geraldo Cardoso de Neto; CORREIA, Auro de Jesus Cardoso; SCHROEDER, Adriano Michelotti. Economic and environmental assessment of recycling and reuse of electronic waste: Multiple case studies in Brazil and Switzerland. **Resources, Conservation And Recycling**, v. 127, p.42-55, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.011>.

OLIVEIRA, M. F. D. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa utilizando bentonita natural e organofílica**. 88 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, Mato Grosso, v. 59, n. 1, p.338-344, jan. 2013.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p.213-226, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000200012>.

PAVANELLI, Sérgio Pinton. **Degradação de Corantes da Indústria Alimentícia por Processos Oxidativos e Redutivos: Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS)**. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química - Química Analítica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PELIZER, Lúcia Helena; PONTIERI, Márcia Helena; MORAES, Iracema de Oliveira. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal Of Technology Management & Innovation**. São Paulo, p. 118-128. mar. 2007.

PERGHER, Sibeles B. C.; MALVESTI, Álvaro L.; MIGNONI, Marcelo L.; SCHERER, Robson P.; PENHA, Fábio G. . Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1491- 1494, 2009.

PINHEIRO, Eualdo Lima; MONTEIRO, Márcio Augusto; ALMEIDA, Renato Nogueira de; FRANCO, Rosana Gonçalves Ferreira; PORTUGAL, Susane Meyer. **Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (PGIREEE)**. Belo Horizonte, Fundação Estadual do Meio Ambiente: Fundação Israel Pinheiro, 2009. 40 p.

QUEIROGA, Líbia Nayane Fernandes de. **Intercalação de etilenodiamina em vermiculita e adsorção do corante reativo azul de remazol rn utilizando métodos quimiométricos**. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

ROSS, Julian R.h. Catalyst Preparation. **Heterogeneous Catalysis**, 1. ed., p.65-96, 2012.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M, M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária Ambiental**, Fortaleza, v. 4, n. 1, p.1-8, mar. 2009.

SANTOS, Carlos Alberto Frantz dos. **A gestão dos resíduos eletroeletrônicos e suas consequências para a sustentabilidade: um estudo de múltiplos casos na Região Metropolitana de Porto Alegre**. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SERRI, Carla; GENNARO, Bruno de; CATALANOTTI, Lilia; CAPPELLETTI, Piergiulio; LANGELLA, Alessio; MERCURIO, Mariano; MAYOLE, Laura; BIONDIE, Marco; Surfactant-modified phillipsite and chabazite as novel excipients for pharmaceutical applications. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 224, p.143-148, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.023>.

SOUZA, J.P; FREITAS, P.E.; ALMEIDA, L.D. e ROSMANINHO M.G. Development of new materials from waste electrical and electronic equipment: Characterization and catalytic application. **Waste Management**, v. 65, p.104-112, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.051>.

SOUZA, Wladimir F. GUIMARÃES, Iara R.; GUERREIRO, Mário César; OLIVEIRA, Luiz C.A. Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 2, p.205-209, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.023>.

SUN, Ken; SHI, Yan; CHEN, Honghan; WANG, Xiaoyu; LI, Zhaohui; Extending surfactant-modified 2: 1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 323, p.567-574, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.038>.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THANHMINGLIANA; TIWARI, Diwakar. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac

sodium. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p.364-373, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.102>.

TONNESEN D. A.; BERTOLINO L. C.; LUZ A. B.; SILVA F. T. e TIMÓTEO D. M. O.; caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de cubati e pedra lavrada-pb. **Holos**, Rio de Janeiro, Ano 28, v.1, mar. 2012

WANG, Jiaquan; CHEN, Zhi; SHAO, Dadong; LI, Yuying; XU, Zimu; CHENG, Cheng; ASIRI, Abdullah M.; MARWANI, Hadi M.; HU, Shuheng. Adsorption of U(VI) on bentonite in simulation environmental conditions. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 242, p.678-684, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.048>.

WEN, Jie; HAN, Xue; LIN, Hongfei; ZHENG, Ying; CHU, Wei. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p.29-36, 15 out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.068>.

YAGUB, Mustafa T.; SEM, Tushar Kanti; AFROZE, Sharmeen; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances In Colloid And Interface Science**, v. 209, p.172-184, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

ZHOU, Chun Hui; KEELING, John. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p.3-9, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.013>.

ZIYLAN, Asu; INCE, Nilsun H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p.24-36, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.057>.