

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
PPGQ/UNICENTRO-PR  
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

MARIA LIDIA MORAIS DA ROCHA

**ARGILA SATURADA COM ÍONS COBRE APLICADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E  
SEU REUSO COMO PIGMENTO**

GUARAPUAVA

2021

**ARGILA SATURADA COM ÍONS COBRE APLICADA NA REMOÇÃO DE CORANTE E  
SEU REUSO COMO PIGMENTO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

GUARAPUAVA

2021

---

Catálogo na Publicação  
Rede de Bibliotecas da Unicentro

R672a

Rocha, Maria Lidia Morais da

Argila saturada com íons cobre aplicada na remoção de corante e seu reuso como pigmento / Maria Lidia Morais da Rocha. -- Guarapuava, 2021. xi, 57 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química Aplicada, 2021.

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Taiana Gabriela Moretti Bonadio, Carla Bittencourt Papaleo Montes

Bibliografia

1. Argila natural. 2. Saturação. 3. Íons cobre. 4. Adsorção. 5. Violeta cristal - pigmentos. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 540

---

**MARIA LIDIA MORAES DA ROCHA**

**ARGILA SATURADA COM ÍONS COBRE APLICADAS NA REMOÇÃO DE  
CORANTE E SEU REUSO COMO PIGMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 22 de junho de 2021.



Prof. Dr.ª Carla Bittencourt  
University of Mons (Bélgica)



Prof. Dr.ª Taiana Gabriela Moretti Bonadio  
Unicentro



Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi  
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2021

---

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, coragem e sabedoria.

Aos meus pais Marilde Castilho de Moraes da Rocha e Leodoro Carneiro da Rocha por serem grandes incentivadores e me motivarem sempre à buscar pelo conhecimento.

A minha irmã Adrieli Moraes da Rocha por sempre estar comigo e vibrar com minhas conquistas.

Ao professor Fauze Jacó Anaissi por me orientar e confiar a mim a realização desse trabalho.

Aos colegas do grupo LabMat Dienifer Horsth, Julia Primo, Jamille Correia, André Petterson, Nayara Balaba por todas as conversas e auxílios para que esse trabalho fosse possível.

A Silvia Jaerger por orientar os testes de adsorção e contribuições para o aprimoramento desse trabalho.

A professora Cristiane pelas medidas no teste antimicrobiano.

Ao professor Eduardo Radovanovic pelas medidas de MEV.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

A todos os professores que contribuíram para que eu chegasse até aqui.

À Capes, CNPQ, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

E a todos os que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização dessa dissertação.

Meus sinceros agradecimentos.

---

## RESUMO

Nesse estudo uma argila natural da região de Guarapuava foi saturada com íons cobre por troca de iônica, e aplicada na remoção de corante violeta de meio aquoso, e posterior uso como pigmento híbrido. As argilas precursora e modificada foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), espectroscopia vibracional (FTIR) e eletrônica (UV-Vis), potencial Zeta ( $\zeta$ ), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e colorimetria (CIE L\*a\*b\*), possibilitando identificar a presença de íons cobre intercalados e na superfície da argila. Os ensaios de adsorção foram realizados avaliando os efeitos da concentração inicial de corante e tempo de contato. Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados para as isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir. Os dados cinéticos otimizados para cada modelo de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudoprimera ordem e pseudosegunda ordem. O modelo isotérmico de Langmuir e cinético de pseudosegunda ordem foram os mais adequados para descrever o processo adsorptivo. A modificação com íons cobre promoveu um aumento na capacidade adsorptiva com relação a argila natural. Após a etapa de remoção do corante, os materiais foram novamente caracterizados, e identificada a presença do corante na superfície da argila. Testes de aplicação como pigmento inorgânico e híbrido mostraram boa compatibilidade com tinta branca comercial e na forma de pó compacto apresentaram um eficiente ação antibacteriana.

Palavras-chaves: argila natural, saturação, íons cobre, adsorção, violeta cristal, pigmentos.

---

## ABSTRACT

In this study, a natural clay from the Guarapuava region was saturated with copper ions by ion exchange and applied to remove violet dye from an aqueous medium, and later use it as hybrid pigment. The precursor and modified clay were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (EDXRF), vibrational (FTIR) and electronic (UV-VIS) spectroscopy, Zeta potential ( $\zeta$ ), scanning electron microscopy (SEM) and colorimetry (CIE  $L^*a^*b^*$ ), making it possible to identify the presence of copper ions intercalated and on the clay surface. The adsorption tests were carried out evaluating the effects of the initial dye concentration and contact time. The experimental equilibrium data were adjusted for the linearized isotherms of Freundlich and Langmuir. The optimized kinetic data for each adsorption model were adjusted to the pseudo-first order and pseudo-second order models. Langmuir's isothermal and pseudo-second order kinetics models were the most suitable to describe the adsorptive process. The modification with copper ions promotes an increase in the adsorptive capacity in relation to natural clay. After the dye removal step, the materials were again characterized, and the presence of the dye on the clay surface was identified. Tests applied as inorganic and hybrid pigments, show good compatibility with commercial white paint. And in the form of compacted powder they have an efficient antibacterial action.

Keywords: natural clay, saturation, copper ions, adsorption, crystal violet, pigments.

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UNIDADES BÁSICAS DE UMA ARGILA. A) UNIDADE TETRAÉDRICA DE SILÍCIO B) UNIDADE OCTAÉDRICA DE ALUMÍNIO.....	17
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ARGILOMINERAL 2:1 DO TIPO ESMECTÍTICO. CONSTITUÍDO DE DUAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E ENTRE ELAS UMA FOLHA OCTAÉDRICA.....	17
FIGURA 3 - SISTEMA DE COORDENADAS CIE $L^*a^*b^*$ .....	25
FIGURA 4 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS ARGILAS UTILIZADAS NO ESTUDO. A) A ARGILA PRECURSORA E B) ARGILA COM O COBRE INTERCALADO.....	27
FIGURA 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL.....	31
FIGURA 6 - DIFRATOGRAMAS DAS ARGILAS.....	32
FIGURA 7 - ESPECTROS DE FTIR PARA AS ARGILAS.....	35
FIGURA 8 - ESPECTRO UV-VIS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS SÓLIDAS.....	36
FIGURA 9 - MEDIDAS DO POTENCIAL ZETA EM FUNÇÃO DO PH PARA ARGILA E ARGILA-CU.....	37
FIGURA 10 - MICROGRAFIAS DAS ARGILAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	38
FIGURA 11 - LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ARGILA/CORANTE.....	39
FIGURA 12 - LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ARGILA COBRE/CORANTE.....	39
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMAS DAS ARGILAS APÓS A SORÇÃO DO CORANTE.....	42
FIGURA 14 - ESPECTROS DE FTIR PARA AS ARGILAS APÓS SORÇÃO DO CORANTE.....	42
FIGURA 15 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS AGREGADOS H E J.....	44
FIGURA 16 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS SÓLIDOS APÓS A REMOÇÃO DO CORANTE.....	44
FIGURA 17 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA SUPERFÍCIE DA ARGILA APÓS A SORÇÃO DO CORANTE VIOLETA.....	46
FIGURA 18 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA SUPERFÍCIE DA ARGILA-CU APÓS A SORÇÃO DO CORANTE VIOLETA.....	48



---

FIGURA 19 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA COM DISPERSÃO DE ARGILA/CORANTE E ARGILA-Cu/CORANTE ANTES DA EXPOSIÇÃO E APÓS 70 h.....	49
FIGURA 20 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DO TESTE ANTIMICROBIANO DE DISCO DIFUSÃO EM ÁGAR, MOSTRANDO O HALO DE INIBIÇÃO FORMADO PARA AS DIFERENTES CEPAS BACTERIANAS.....	52
FIGURA 21 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS AMOSTRAS CONTENDO CORANTE NA PRESENÇA DE LUZ ULTRAVIOLETA, NO MODO LIGADA E DESLIGADA.....	52

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PERCEPÇÃO HUMANA PARA DIFERENTES VALORES DE $\Delta E$ EMPREGADA PELA INDÚSTRIA DE TINTAS (NORMA DIN 6174, 1979).....	25
TABELA 2 - TAMANHO DE CRISTALITO E PERCENTUAL CRISTALINIDADE DAS ARGILAS.....	33
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA PERCENTUAL DAS AMOSTRAS ANALISADAS OBTIDA POR EDXRF.....	33
TABELA 4 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	40
TABELA 5 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL PELOS DIFERENTES ADSORVENTES.....	40
TABELA 6 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE VIOLETA CRISTAL NAS ARGILAS.....	41
TABELA 7 - DADOS COMPARATIVOS REFERENTE AO TAMANHO DO CRISTALITO E PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADES DAS ARGILAS COM CORANTE ADSORVIDO.....	42
TABELA 8 - PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS NA FORMA DE PÓ PURO E EM DISPERSÕES 5% EM MASSA COM TINTA BRANCA.....	46
TABELA 9 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA QUANDO EXPOSTOS À LUZ BRANCA.....	46
TABELA 10 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA QUANDO EXPOSTOS À AMBIENTE ALCALINO.....	49
TABELA 11 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA QUANDO EXPOSTOS À AMBIENTE ÁCIDO.....	49
TABELA 12 - MÉDIA ENTRE OS HALOS DE INIBIÇÃO FORMADOS PARA A ARGILA E ARGILA-CU, TESTADAS PARA OS DIFERENTES PATÓGENOS.....	51

---

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1 ARGILAS.....	16
3.1.1 Argilominerais.....	16
3.1.2 Modificações.....	18
3.2 COBRE.....	19
3.3 ADSORÇÃO.....	20
3.3.1 Isoterma de Langmuir.....	20
3.3.2 Isoterma de Freundlich.....	21
3.3.3 Eficiência de remoção.....	21
3.4 ESTUDO CINÉTICO.....	21
3.4.1 Modelo Pseudoprimeira ordem.....	22
3.4.2 Modelo Pseudosegunda ordem.....	22
3.5 MATERIAIS COLORANTES.....	22
3.5.1 Corantes.....	23
3.5.1.1 Corante violeta cristal.....	23
3.5.2 Pigmentos.....	23
3.6 SISTEMA CIE L*a*b*.....	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
4.1 REAGENTES.....	26
4.2 METODOLOGIA.....	26
4.2.1 Equilíbrio de adsorção, eficiência de remoção e estudo cinético.....	27
4.2.1.1 Equilíbrio de adsorção e eficiência de remoção.....	27
4.2.1.2 Estudo cinético.....	27
4.2.2 Teste de fotoestabilidade e estabilidade química.....	27
4.2.3 Teste antimicrobiano.....	28
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
4.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	29
4.3.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF).....	30

4.3.3 Espectroscopia Vibracional (FTIR).....	30
4.3.4 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis) para sólidos.....	30
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.3.6 Potencial Zeta ( $\zeta$ ).....	30
4.3.7 Espectroscopia UV-Vis para líquidos.....	31
4.3.8 Coloreimetria CIE L*a*b*.....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	32
5.1.1 Difratometria de raios X (DRX).....	32
5.1.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF).....	33
5.1.3 Espectroscopia Vibracional (FTIR).....	34
5.1.4 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis) para sólidos.....	35
5.1.5 Potencial Zeta ( $\zeta$ ).....	37
5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
5.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO, EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO E ESTUDO CINÉTICO.....	39
5.2.1 Equilíbrio de adsorção e eficiência de remoção.....	39
5.2.2 Estudo Cinético.....	41
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PÓS SORÇÃO.....	42
5.3.1 Difratometria de raios X (DRX).....	42
5.3.2 Espectroscopia Vibracional (FTIR).....	43
5.3.3 Espectroscopia UV-vis de sólido.....	44
5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
5.4 ESTUDO COLORIMÉTRICO.....	47
5.4.1 Teste de fotoestabilidade.....	49
5.4.2 Estabilidade química.....	50
5.5 TESTE ANTIMICROBIANO.....	51
5.6 EFEITO FLUORESCENTE.....	52
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>

---

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos setores industriais que tem recebido atenção especial nas últimas décadas é o da indústria têxtil por ser identificado como o principal gerador de descartes poluentes de águas e meio ambiente. Na busca de criar produtos com cores vibrantes e duradouras, acabam gerando diariamente efluentes com elevada carga de sais inorgânicos, surfactantes e corantes. Entretanto, os corantes têxteis são identificados como os compostos mais problemáticos dos efluentes devido sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade. (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

O corante violeta cristal é amplamente utilizado para os mais diversos fins como desinfecção, corante biológico, agente dermatológico, agente bacteriostático e é usado extensivamente como corante roxo em tinturaria têxtil e de impressão em papel, apesar de ser conhecido por ser carcinogênico, mutagênico e recalcitrante. (CHERUIYOT et al., 2019, MITTAL et al., 2010). A natureza iônica desse corante, sua aplicabilidade, alto poder de coloração e toxidez foram os principais atributos que tornaram o corante violeta cristal modelo para o presente estudo.

Os métodos para a remoção de cor de efluentes podem consistir de processos de coagulação, oxidação avançada, separação por membrana, precipitação, floculação, adsorção, entre outros. Cada uma das alternativas apresenta seus próprios custos, capacidade de remoção de cor e subprodutos gerados. A adsorção destaca-se dentre esses processos em termos de investimento inicial, simplicidade de projeto e facilidade de operação. (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013; RAFATULLAH et al., 2010).

Na busca por materiais adsorventes alternativos e economicamente viáveis, certos produtos residuais de indústrias e operações agrícolas, materiais naturais e bioadsorventes são sugeridos. (RAFATULLAH et al., 2010).

As argilas enquanto materiais naturais abundantes presentes em vários tipos de solos, de baixo custo, altas propriedades de sorção e potencial para troca iônica, são fortes adsorventes. A propriedade adsorptiva das argilas se deve às características únicas que elas apresentam em sua estrutura. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas (<2 µm) de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, impurezas na forma de sais e minerais residuais e amorfos. (KLEIN; DUTROWN, 2012; MELO; ALLEONI, 2009).

---

Dos argilominerais presentes nas argilas o mais comumente encontrado refere-se aos minerais do grupo das esmectitas, que são formados por duas folhas tetraédricas de silício e entre elas uma folha octaédrica de alumínio, por esse motivo também denominados filossilicatos 2:1. Os minerais esmectíticos possuem uma carga negativa em sua superfície que é atribuída às substituições isomórficas e essa carga, por sua vez, é compensada naturalmente com a presença de cátions inorgânicos trocáveis, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . (SILVA; FERREIRA, 2008).

A utilização das argilas em aplicações industriais são as mais variadas possíveis como: argamassas, cremes de beleza, porcelanas, clarificação, tintas, entre outras elencadas por Silva e Ferreira (2008). A versatilidade desses materiais ocorre em função de características estruturais, que permitem a intercalação de uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos possibilitando a obtenção de produtos sob medida para determinadas aplicações industriais originando produtos ou insumos de elevado valor agregado.

Desta forma, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o efeito dos íons cobre intercalados na argila e, conseqüentemente, seu potencial de adsorção, podendo assim ser utilizada na remoção de corantes, viabilizando o tratamento dos efluentes coloridos ao se utilizar um material natural e de baixo custo. A fim de empregar uma nova funcionalidade para o subproduto colorido gerado no processo de adsorção, uma matriz inorgânica como a estrutura da argila é capaz de alocar um composto orgânico como o corante, podendo ser aplicado como pigmento híbrido.

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Saturar a argila com íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) por troca iônica, e utilizá-la na remoção do corante violeta cristal para reuso como pigmento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a argila precursora por: DRX, EDXRF, Espectroscopia FTIR e UV-Vis, Potencial Zeta( $\zeta$ ), MEV.
- Intercalar íons cobre na argila caracterizando após a troca iônica;
- Utilizar as argilas (precursora e modificadas) na remoção do corante violeta cristal comparando a eficiência dos materiais;
- Caracterizar as argilas após sorção por: DRX, Espectroscopia FTIR e UV-Vis, MEV.
- Realizar a análise colorimétrica dos pós e das dispersões em tinta base água e a estabilidade dos pigmentos obtidos
- Verificar a capacidade antibacteriana dos materiais.

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ARGILAS

O termo argila pode ser utilizado para designar um material de ocorrência natural composto principalmente de minerais de granulação fina (aceito valores inferiores a 4 $\mu$ m, de acordo com a área do conhecimento), que geralmente é plástico em conteúdo de água apropriados e endurece quando seco ou queimado. (BERGAYA; LAGALY, 2006; KLEIN; DUTROWN, 2012; MELO; ALLEONI, 2009).

A constituição de uma argila pode se dar pela presença de um único argilomineral ou pela mistura vários deles e em diferentes proporções. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, material amorfo, minerais residuais, entre outros. (KLEIN; DUTROWN, 2012; MELO; ALLEONI, 2009). Entretanto, os argilominerais são os principais responsáveis pelas propriedades e características que as argilas apresentam. (MELO; ALLEONI, 2009).

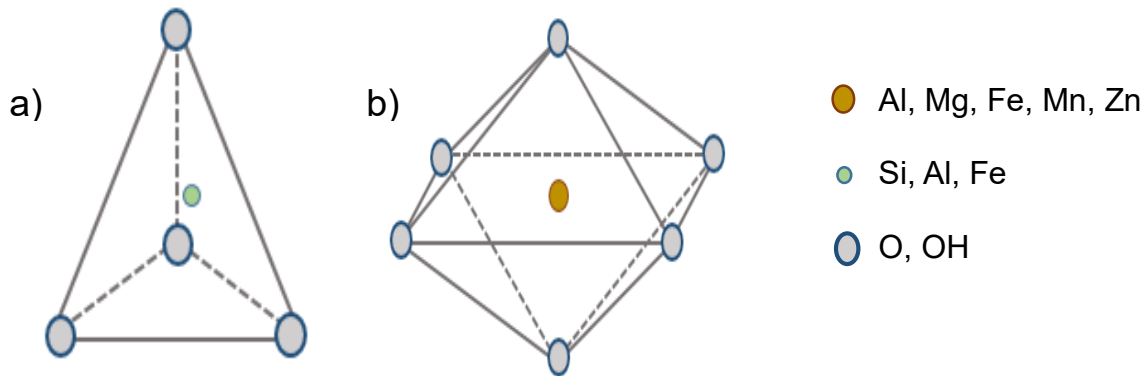
##### 3.1.1 Argilominerais

Os argilominerais possuem suas estruturas organizadas em folhas ou lamelas, por isso, também são denominados filossilicatos. As folhas podem ser constituídas de unidades básicas tetraédricas ou octaédricas. As folhas contínuas de tetraedros são coordenadas com pelo Si<sup>4+</sup> e, ocasionalmente com o Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, enquanto a folha octaédrica é coordenada com metais di e tri valentes, os mais comuns são Al<sup>3+</sup> e, ocasionalmente, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, com um certo grau de substituição isomórfica. (BERGAYA; LAGALY, 2006; KLEIN; DUTROWN, 2012; MELO; ALLEONI, 2009).

Desta forma, os argilominerais apresentam uma estrutura cristalina complexa e de grande variação na sua composição química, originada de possíveis substituições que podem ocorrer, além da interestificação de diversos argilominerais e outros filossilicatos, originam do diversos grupos de argilominerais, dentre eles: caulinitas, esmectitas, ilitas, vermiculitas e argilas de camadas mistas. A origem desse tipo de material pode ser natural ou sintética. (THENG, 2012).



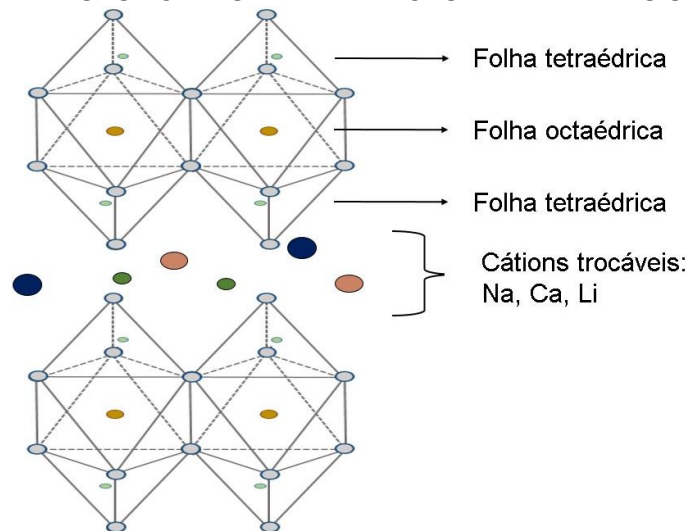
FIGURA 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UNIDADES BÁSICAS DE UMA ARGILA.  
 A) UNIDADE TETRAÉDRICA DE SILÍCIO B) UNIDADE OCTAÉDRICA DE ALUMÍNIO.



FONTE: Adaptado de THENG (2012).

Uma esmectita ou argilomineral esmectítico apresenta uma estrutura do tipo 2:1, ou seja, possui duas folhas constituídas por unidades tetraédricas e entre elas uma folha octaédrica. As deficiências de carga nas folhas são originadas em sua maioria pela substituição do alumínio parcial ou totalmente por outros íons, principalmente  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  (DUARTE-NETO et al., 2014), gerando uma carga superficial negativa (cerca de 0,66 por célula unitária), que por sua vez é equilibrada por cátions trocáveis adsorvidos no espaço interlamelar e nas bordas. Assim, as esmectitas possuem uma carga superficial negativa permanente, decorrente de substituições isomórficas na estrutura do cristal e uma carga de borda dependente do pH de valências não satisfeitas na rede cristalina rompida. Dependendo do cátion trocável dominante, o mineral é denominado sódico, cálcico ou policatiônico. (ÇELIK, 2004).

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ARGILOMINERAL 2:1 DO TIPO ESMECTÍTICO CONSTITUÍDO DE DUAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E ENTRE ELAS UMA FOLHA OCTAÉDRICA.



FONTE: Adaptado de THENG (2012).

---

### 3.1.2 Modificações

Para influenciar as propriedades dos argilominerais esmectíticos, modificações químicas ou físicas podem ser realizadas. A ativação ácida, sódica, tratamento térmico e organofilização são modificações consideradas convencionais. O processo de ativação pode consistir em um tratamento do argilomineral com uma solução ácida, normalmente HCl ou HNO<sub>3</sub>, favorecendo a lixiviação seletiva, conseqüentemente propiciando um aumento de sua área superficial, porosidade e sítios ácidos. (DUARTE-NETO et al., 2014; TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela; 2009).

Um segundo processo de ativação também muito utilizado refere-se a ativação sódica, que consiste em um tratamento normalmente feito com carbonato de sódio. Nesse processo, os cátions trocáveis presentes na argila são substituídos por íons de sódio. Como os íons de sódio são mais hidratáveis que os cátions trocáveis originais, quando o argilomineral é colocado em quantidades suficientes de água, ele se expande, aumentando o espaçamento basal, e como conseqüência há uma maior capacidade de inchamento, maior estado de desagregação, melhorando assim a propriedade coloidal e maior área superficial. (DUARTE-NETO et al., 2014; TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela; 2009).

O processo de organofilização ocorre por meio da troca iônica entre os cátions trocáveis e cátions orgânicos (normalmente sais quaternários de amônio). Como efeito dessa troca, há um aumento no espaçamento basal e conseqüentemente, um aumento no número de sítios ativos expostos, além de tornar a argila hidrofóbica. (DUARTE-NETO et al., 2014; TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela; 2009).

O tratamento térmico promove mudanças na estrutura e composição dos argilominerais. A medida que a temperatura é elevada, diversas reações termoquímicas ocorrem e a seqüência de transição de fase e a composição das fases dependem do tipo e da composição das argilas, assim como da temperatura de tratamento. (GONÇALVES; et al, 2014).

De modo geral, os processos de intercalação em esmectitas são promissores para o desenvolvimento de novos compostos, entre eles os híbridos (orgânico/inorgânico ou inorgânico/inorgânico), com propriedades desejáveis às mais diversas aplicações. Isso é possível devido a características únicas, como grande área de superfície, comportamento

---

de dilatação, troca iônica e adsorção para acomodação de hóspedes. (KHAORAPAPONG; KHUMCHOO; OGAWA, 2015).

### 3.2 COBRE

Segundo a literatura, o cobre pode ser considerado o primeiro metal descoberto e utilizado pelo ser humano. Assim, possibilitou o desenvolvimento dessas civilizações evoluindo da Idade da pedra para a do bronze. Atualmente, ainda é um elemento muito importante no desenvolvimento de novas tecnologias. (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

O cobre (Cu) é um metal de transição que possui nove elétrons em seu orbital d e pode assumir diferentes estados de oxidação, dependendo do elemento com o qual se combina. (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

Em geral, sais de cobre +1 são insolúveis, diamagnéticos e de cor branca, enquanto que os de cobre +2 tendem a ser solúveis, paramagnéticos e coloridos (Lee, 2000). O cobre não é suscetível à oxidação por íons hidrogênio sob condições padrão, e esse caráter nobre justifica sua utilização em ornamentos e obras de arte.

O cobre como principal agente de coloração já era conhecido a pelo menos 3000 anos atrás, sendo utilizado no Oriente Médio e Mesopotâmia como esmalte de porcelana mostrando um vermelho vivo após queima (JIA et al.,2021). A coloração de pigmentos a base de cobre apresentam cor verde e azul. Os pigmentos são produzidos dependendo das condições e propriedades químicas das matérias-primas. (VYBOISHCHIK; POPOV, 2021). Entretanto, na literatura, são poucos os trabalhos aplicando compostos de cobre como pigmento, enquanto a maioria está relacionada a propriedades para catálise, fotocatalise e semicondutores. (SANTOS et al., 2020).

Além disso, materiais a base de cobre (metálico, ligas, sais ou outros compostos) são amplamente empregados como agentes antimicrobianos, seja na agricultura em preparações que são utilizadas para pulverizar plantas a fim de protegê-las contra microrganismos ou para a construção de superfícies bactericidas. (ZHOU et al.,2004).

A intercalação de cobre em estruturas de argilominerais foi relatada em estudos de Zhou et al.,2004, pelo fato de que o  $\text{Cu}^{+2}$  é difícil de entrar em contato com as bactérias na água por colisão, de modo que a quantidade de  $\text{Cu}^{+2}$  deve ser grande, o que impõe poluição ambiental. Entretanto, quando este é intercalado na estrutura do argilomineral, a atividade antibacteriana foi observada e atribuída à facilidade de se dispersar na água e capacidade de adsorver bactérias por atrações eletrostáticas. Assim, a matriz inorgânica de

---

argilominerais torna-se interessante para sua utilização como portador antimicrobiano. (ÖZDEMIR; LIMONCU; YAPAR, 2010).

### 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa em que se utiliza uma fase sólida e outra fluída, em que se explora a habilidade de certos sólidos de concentrar em suas superfícies determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas. Na adsorção, a substância que constitui ou que esteja diluída na fase fluída, é denominado de adsorvato (ou adsorbato), enquanto a superfície do sólido, é denominada adsorvente. Quando um adsorvente entra em contato com um adsorvato, as moléculas ou íons presentes na solução tendem a fluir da fase líquida ou gasosa para a superfície do sólido até atingir o ponto de equilíbrio, ou seja, o ponto no qual a concentração da solução permanecerá constante. (WANG; GUO, 2020).

No momento em que o sistema atinge o equilíbrio é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ). Quando fixada uma massa de adsorvente e as concentrações de adsorvato são variadas, gráficos envolvendo a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) versus concentração no equilíbrio ( $C_e$ ) podem ser obtidos a partir dos dados experimentais. (NASCIMENTO et al., 2014).

Para expressar de forma matemática a relação entre  $q_e$  versus  $C_e$  aplica-se modelagem com equações de isotermas. Na literatura são propostas diversas equações de isotermas a fim de descrever o processo. Os mais comumente utilizados referem-se aos modelos de Langmuir e de Freundlich. (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 3.3.1 Isoterma de Langmuir

Com base na isoterma de Langmuir, assume-se que ocorre a formação de uma monocamada homogênea na superfície do sólido, em que as moléculas adsorvidas não possuem interação entre elas, e que cada uma esteja aderida à um único sítio ativo do adsorvente, considerando que todos os sítios ativos sejam independentes e energeticamente idênticos. (NASCIMENTO et al., 2014; WANG; GUO, 2020).

A forma linearizada da Isoterma de Langmuir pode ser expressa por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

Em que:

---

$q_e$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_{\text{max}}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ );  $C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### 3.3.2. Isoterma de Freundlich

Pelo modelo proposto por Freundlich considera-se a adsorção em multicamadas, descrevendo a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. (NASCIMENTO et al., 2014).

A forma linearizada da Isoterma de Freundlich pode ser escrita como:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$

Sendo:

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

### 3.3.3 Eficiência de remoção

A eficiência de remoção é calculada pela seguinte equação:

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

Sendo:

$C_i$  a concentração inicial da substância em estudo,  $C_t$  a concentração da substância no tempo e  $R$  (%) representa a eficiência de extração ou retenção em porcentagem. (NASCIMENTO et al., 2014).

## 3.4 ESTUDO CINÉTICO

O mecanismo controlador do processo de adsorção pode ser melhor compreendido fazendo uso dos modelos cinéticos. Segundo Nascimento et al., 2014, a cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula.

Na literatura são encontrados diversos modelos como: modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris, modelo cinético de Boyd, modelo de difusão homogênea

---

na partícula, modelo de Elovich, entre outros. Os mais empregados são as equações linearizadas dos modelos pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. (NASCIMENTO et al., 2014, WANG; GUO, 2020).

#### 3.4.1 Modelo Pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem pode ser expresso de acordo com a equação linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

Onde:

$K_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

O valor dos parâmetros  $K_1$  e  $q_e$  pode ser determinado através do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

#### 3.4.2 Modelo Pseudosegunda ordem

A equação linearizada do modelo pseudosegunda ordem é apresentada como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Em que:

$K_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

A partir do gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$  é possível obter os valores de  $K_2$  e  $q_e$  através do intercepto e da inclinação.

### 3.5 MATERIAIS COLORANTES

A humanidade tem feito uso das cores desde a antiguidade, por fazer parte da percepção humana. Para atribuir cor a objetos e tecidos faziam uso de substâncias coloridas obtidas inicialmente de fontes naturais, tanto de origem vegetal quanto animal. (ZANONI; YAMANAKA, 2016). De acordo com a literatura, os agentes colorantes podem ser divididos em duas categorias de compostos, os corantes e os pigmentos. E estes, por sua vez, classificados de acordo com sua composição em orgânico ou inorgânico e fonte de obtenção natural ou sintética. (JOSE et al., 2019; YAGUB et al., 2014; RAHA et al., 2008).

---

### 3.5.1 Corantes

Os corantes são substâncias orgânicas complexas que solubilizam no meio, possuem alta absorvidade, contendo centros cromóforos baseados em grupos funcionais diversificados tais como azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitrosos, arilmetano, xanteno, cumarino e outros. Por apresentarem propriedades físico-químicas diversificadas, os corantes podem ser fixados em diferentes tipos de fibras naturais (algodão, seda, couro e cabelo) e sintéticas (poliamida, poliéster, acetato de celulose). Conseqüentemente, são utilizados em diferentes segmentos, tais como na indústria têxtil, alimentícia, curtumes, marcadores de combustível, tinturas de cabelo, farmacêutica, polímeros, automobilísticas, entre outras. (YAGUB et al., 2014, ZANONI; YAMANAKA, 2016).

#### 3.5.1.1 Corante Violeta

O Violeta Cristal é um corante catiônico pertencente à classe dos corantes triarilmetano, de nome IUPAC: N-[4-[bis[4-dimetil-amino)-fenil]-metileno]<sup>2</sup>, 5-ciclohexadien-1-ilidina] - Cloreto de N-metil-metanamínio), é também conhecido como Violeta básico 3, violeta genciana e violeta de metila, sendo amplamente usado como corante roxo têxtil para algodão e seda, em tintas de impressão, coloração biológica e como agente dermatológico, apesar de ser conhecido como carcinogênico, mutagênico e possui uma natureza recalcitrante. (CHERUIYOT et al., 2019).

Na literatura são relatados mais de 100.000 corantes comerciais com uma produção anual de mais de  $7 \times 10^5$  toneladas/ano. Entretanto, estima-se que desse total produzido cerca de 1 a 2% desses corantes são perdidos durante o processo de produção, que envolve sínteses complexas de mais de 500 etapas. Aproximadamente 20 a 50% dos corantes empregados na indústria têxtil se perde devido à má fixação durante a etapa de tintura, e cerca de 70% dos corantes usados na tinturaria de cabelo são descartados na água de lavagem. (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Tornando a remoção desse tipo de composto um desafio para os pesquisadores.

### 3.5.2 Pigmentos

Os pigmentos são definidos como partículas sólidas insolúveis em um substrato, com a composição química e grupos cromóforos variados. Dentre eles, podemos citar:

---

óxidos, cromatos, sulfatos, silicatos, boratos, molibdatos, fosfatos, vanadatos, cianato de ferro, hidróxidos, sulfetos, metais, e assim como os corantes, podem apresentar os grupos azo, ftalocianina, antraquinona, etc. (JOSE et al., 2019).

Das aplicações encontradas para os pigmentos, estes são muito utilizados em tintas, tecidos, decoração, cosméticos, etc. Além da coloração, os pigmentos também podem atribuir outras propriedades, tais como antiferrugem, pigmentos magnéticos, luminescentes, pigmentos condutores, pigmentos com refletividade NIR, pigmentos antibacterianos, entre outros.

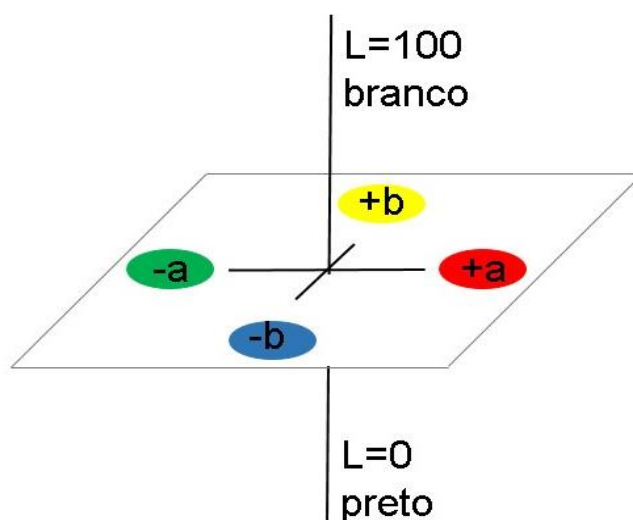
Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo utilizar a argila (um silicato naturalmente disponível, barato e ecológico) para a preparação de um pigmento inorgânico pela intercalação de íons de cobre. Posteriormente, utilizar a argila modificada e argila precursora para a remoção do corante violeta cristal de meio aquoso, e utilizar os materiais após a sorção como pigmentos híbridos (orgânico/inorgânico), seguindo o exemplo do pigmento Azul Maya. (ZHUANG et al., 2019). O presente trabalho justifica-se pelo fato de que as argilas tem sido utilizadas como precursores siliciosos potenciais e favoráveis para a fabricação de pigmentos, e que exibem cores vivas e excelente estabilidade para resistir à degradação em condições adversas, como ambientes ácidos ou alcalinos e a solventes orgânicos. (TIAN et al., 2017).

### 3.6 SISTEMA CIE L\*a\*b\*

O sistema de cores CIE L\*a\*b\* é atualmente o mais popular dos espaços de cores uniformes utilizados para avaliar as cores. Ele se baseia em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. (SOUTO, 2003). O espaço de cores é organizado em coordenadas cartesianas, Figura 3. O eixo L\* vai do topo à base, sendo que o valor máximo de L\* é 100 (branco) e o mínimo é zero, o qual representa o preto.



FIGURA.3 - SISTEMA DE COORDENADAS CIE L\*a\*b\*.



FONTE: A autora (2021).

Da classificação usada pela indústria de tintas em relação aos valores de  $\Delta E$  para a percepção do olho humano admite-se valores acima de 0,2-0,5 (DIN 6174, 1979). Na Tabela 1 são apresentados os valores de  $\Delta E$ , e sua respectiva classificação quanto a tolerância de variação de cor.

TABELA 1 - PERCEPÇÃO HUMANA PARA DIFERENTES VALORES DE  $\Delta E$  EMPREGADA PELA INDÚSTRIA DE TINTAS (NORMA DIN 6174, 1979).

Diferenças ( $\Delta E$ )	Classificação
0- 0,2	Imperceptível
0,2- 0,5	Muito pequena
0,5- 1,5	Pequena
1,5- 3	Distinguível
3- 6	Facilmente distinguível
6	Muito grande

FONTE: NORMA DIN 6174 (1979).

---

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Para a realização do trabalho foi utilizada argila esmectita da região de Guarapuava. A amostra foi adquirida junto a uma empresa local e nesse estudo será referida apenas como argila.

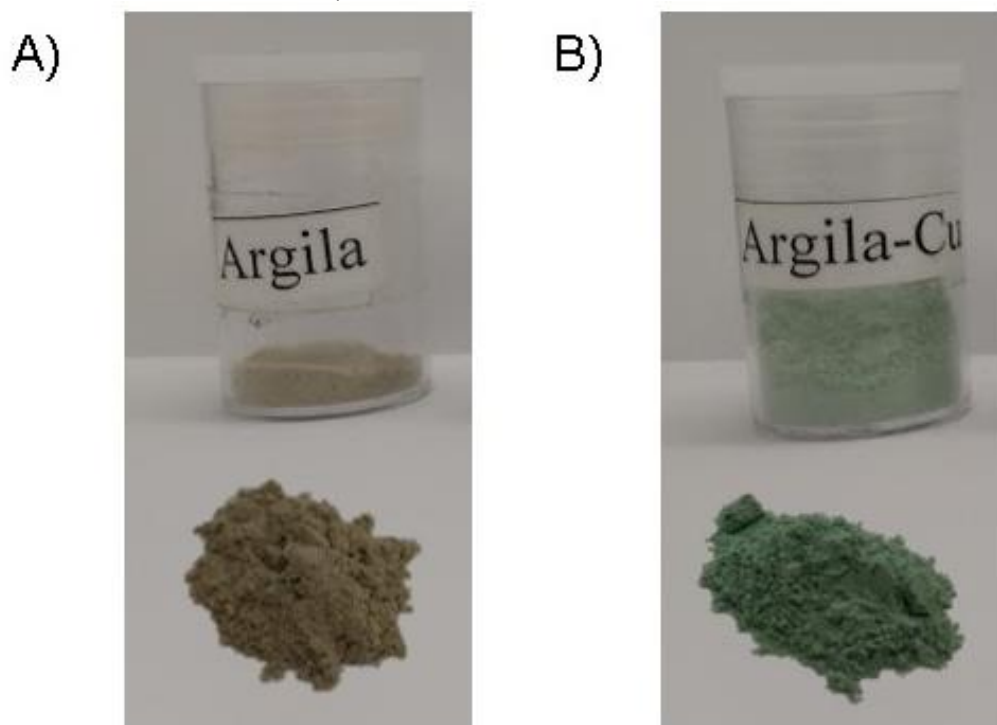
Foram utilizados reagentes de grau analítico: sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; P.A., Biotec), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ; P.A., NEON) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , 37%, NEON). O corante usado foi o violeta cristal ( $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ , 407,98 g/mol) também conhecido por nome comercial violeta genciana, das especificações do fabricante (Farmax) consta como uma solução hidroalcoólica contendo 1% do corante.

### 4.2 METODOLOGIA

O preparo da amostra foi realizado em meio aquoso pela suspensão da argila (Figura 4A) em 1000 mL de água destilada numa proporção 2% (m/v), mantida sob agitação constante em agitador magnético por 6 horas. Em seguida, para a intercalação dos íons cobre foi preparada uma solução 200 mL ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . A mistura passou por uma correção de pH próximo a 5 com  $\text{NaOH}$  ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), em seguida mantida sob agitação por mais 20 horas.

A amostra foi filtrada à vácuo utilizando funil de placa porosa (n° 2), lavada várias vezes com água destilada para remover solúveis em excesso. Posteriormente, foi seca em dessecador à temperatura ambiente, macerada e peneirada (60 mesh). Assim, ao final do processo foi obtido o material identificado como argila-Cu (Figura 4B). Então, foram realizados os testes de remoção do corante violeta cristal e as caracterizações físico-químicas dos materiais.

FIGURA 4 – IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS ARGILAS UTILIZADAS NO ESTUDO. A) A ARGILA PRECURSORA E B) ARGILA COM O COBRE INTERCALADO.



FONTE: A autora (2021).  
LEGENDA: A) argila  
B) argila-Cu

#### 4.2.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO, EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO E ESTUDO CINÉTICO

##### 4.2.1.1 Estudo de equilíbrio de adsorção e eficiência de remoção

As isotermas de equilíbrio de adsorção e a eficiência de remoção para os adsorventes: argila e argila-Cu foram obtidas utilizando uma massa de 100 mg de adsorvente e soluções de corante (40 mL) em concentrações de 400, 500, 600, 700 e 800 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em banho termostaticado (25 °C) e agitação magnética constante até o tempo de equilíbrio. Após o equilíbrio ser alcançado, a concentração residual do corante foi determinada por espectrofotometria UV-VIS.

##### 4.2.1.2 Estudo cinético

O estudo cinético consistiu em colocar 40 mL de solução de corante (400 mg L<sup>-1</sup>) à temperatura de 25 °C sob agitação magnética em contato com a massa de 100 mg de adsorvente, sem o ajuste de pH. Em intervalos de tempo previamente definidos até atingir o equilíbrio (1 min até 20 h), foram retiradas alíquotas do sistema reacional para o monitoramento nos tempos 1, 5, 15, 30 min e 1, 2, 3, 4, 8, 16, 18, 19 e 20h. As concentrações

---

do corante foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS, a partir da diluição das alíquotas coletadas. O comprimento de onda monitorado foi em 582 nm.

#### 4.2.2 Teste de fotoestabilidade e estabilidade química

Para avaliar a estabilidade dos pigmentos obtidos foram utilizados corpos de prova feitos de gesso a fim de simular a superfície de paredes de ambiente internos e sobre eles aplicados duas demãos de tinta composta à base de água contendo 5% em massa de pigmento disperso. Após o tempo de secagem orientado pelo fabricante da tinta, os corpos de prova foram expostos as seguintes simulações.

Os testes de fotoestabilidade foram realizados usando uma lâmpada de LED modelo PAR20 LED. A fonte de irradiação com fluxo luminoso de 550 lm, potência de 5W, posicionada de modo a fornecer iluminância de aproximadamente 340 kLux em um sistema fechado. Desse modo, o teste de desbotamento foi aplicado para os pigmentos preparados monitorando a dose total de luz incidente, sendo 8160 Kluz, 16320 kluz e 23800 kluz que corresponde a aproximadamente 11,66, 23,31 e 34 anos de exposição em um ambiente iluminado à 200 Lux (10 h de exposição à luz por dia, 7 dias por semana e 50 semanas por ano). (LIMA et al., 2020; TRIGUEIRO et al., 2018; ZHUANG et al., 2019).

Para a verificação da estabilidade química dos pigmentos sintetizados, foi utilizado um dessecador e neste inicialmente adicionado HCl 1M em uma placa de petri e deixado no fundo do dessecador, de modo a saturar a atmosfera com seus vapores. Então, os corpos de prova foram colocados e medidas de colorimetria monitoradas em tempos de 0, 5 e 9 dias. O mesmo procedimento foi adotado para ambiente alcalino. Assim, foi utilizada como solução NaOH 1M para saturar a atmosfera e posteriormente medidas colorimétricas foram realizadas em 0, 5 e 9 dias. (LIMA et al., 2020).

#### 4.2.3 Teste antimicrobiano

A atividade antimicrobiana foi avaliada pela técnica de difusão em disco segundo metodologia adaptada do CLSI (2003). Portanto, pastilhas dos materiais foram feitas com o uso de um pastilhador e 200 mg de argila em cada disco. Foram utilizados os patógenos *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Os patógenos foram reativados em caldo TSB à 35 °C/24 h, e depois diluídos em solução salina (0,85%)

---

até concentração de  $10^8$  UFC/mL (McFarland 0,5). Os patógenos foram inoculados em placas contendo o ágar Mueller Hinton com auxílio de *swab* estéril. As pastilhas com diâmetro de 1,1 cm foram colocadas na superfície do ágar e as placas mantidas a 4 °C por 1 h para permitir a difusão e depois foram incubadas à 35 °C por 24 h. A atividade antibacteriana foi avaliada pela medida do halo de inibição (mm). As análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para determinar a composição, características morfológicas e estruturais das amostras foram utilizadas diferentes técnicas, incluindo a Difratomia de Raios X (DRX) Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia eletrônica (UV-Vis) para sólidos, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de Potencial Zeta ( $\zeta$ ). Os estudos de adsorção foram acompanhados por meio de Espectroscopia UV-VIS.

##### 4.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)

As análises por difração de raios X (DRX) método para pó, foram realizadas em equipamento PHASER da Bruker, modelo D2. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com potência de 300 W, voltagem 30 kV e corrente de 10 mA. Para as medidas foi utilizada uma fenda de abertura 0,1 mm, a velocidade do goniômetro foi de 3°/min e incremento de 0,05°.

A cristalinidade percentual das amostras por DRX foram determinadas pelo método comparativo. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

em que D é o tamanho médio do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada, k é conhecido como fator de forma;  $\beta$  é a largura de meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Para obter os valores do espaçamento basal das amostras foi utilizada a equação de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

---

em que  $n$  é um número natural,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos atômicos e  $\Theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

#### 4.3.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)

As análises químicas elementares foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), em um espectrômetro modelo EDX-700HS, da Shimadzu, com um tempo de aquisição de 60 s por canal analítico, com atmosfera à vácuo e colimador 10 mm.

#### 4.3.3 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

As argilas foram analisadas por espectroscopia na região do Infravermelho, com espectrofotômetro FTIR da Perkin Elmer, modelo Frontier, com acessórios de reflectância ATR e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  sendo utilizadas 8 varreduras para obtenção dos espectros de  $650$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Espectroscopia eletrônica (UV-VIS) para sólidos

Espectros eletrônicos foram obtidos para as argilas em um equipamento Ocean Optics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de  $400 - 900\text{ nm}$  no modo absorbância.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de duplo feixe, modelo Scios da marca FEI, com tensão de  $10\text{ kV}$ . As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá- COMCAP/UEM.

#### 4.3.6 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

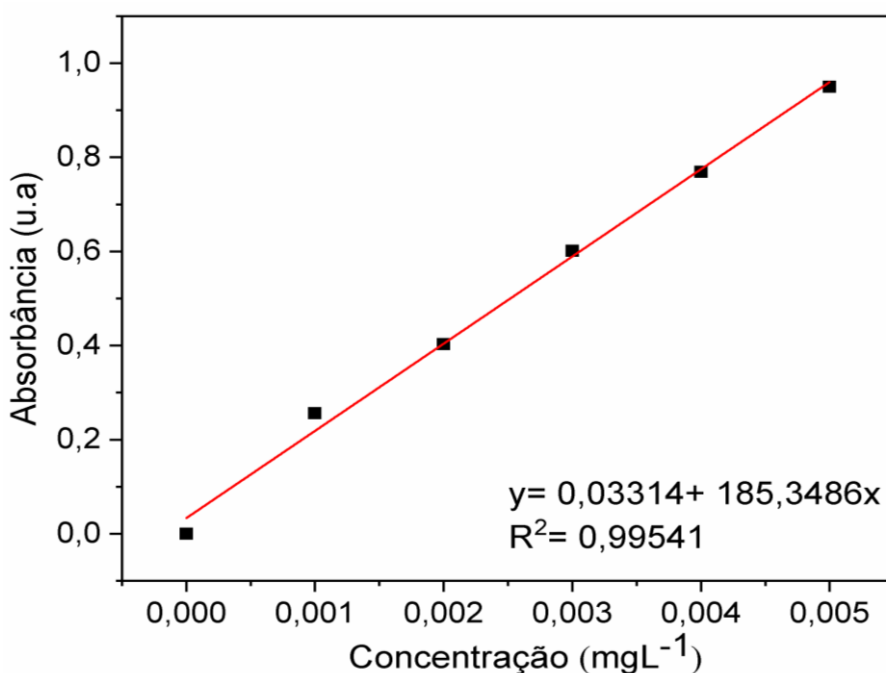
Para a caracterização interfacial das amostras foi utilizado o aparelho ZetaSizer Nano ZS90 da Malver. As curvas de potencial zeta versus pH da solução foram obtidas

utilizando soluções preparadas com  $\text{KCl } 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  para manter a força iônica constante. A relação entre a massa de argila e o volume de solução foi a mesma para todos os pontos da curva e este valor foi de  $1 \text{ mg/mL}$ . O ajuste do pH entre 2-12 foi feito com adição de  $\text{HCl } 0,2 \text{ molL}^{-1}$  e  $\text{NaOH } 0,2 \text{ molL}^{-1}$ .

#### 4.3.7 Espectroscopia UV-VIS para soluções

A análise de espectrofotometria na região visível foi empregada para a quantificação da concentração do corante nas soluções residuais utilizando o espectrofotômetro UV-1800 da marca Shimadzu. Assim, inicialmente foi feita uma curva de calibração (Figura 5). O comprimento de onda monitorado foi em  $582 \text{ nm}$ , correspondente ao comprimento de onda de máxima absorção do corante.

FIGURA 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL



FONTE: A autora(2021).

#### 4.3.8 Colorimetria CIEL\*a\*b\*

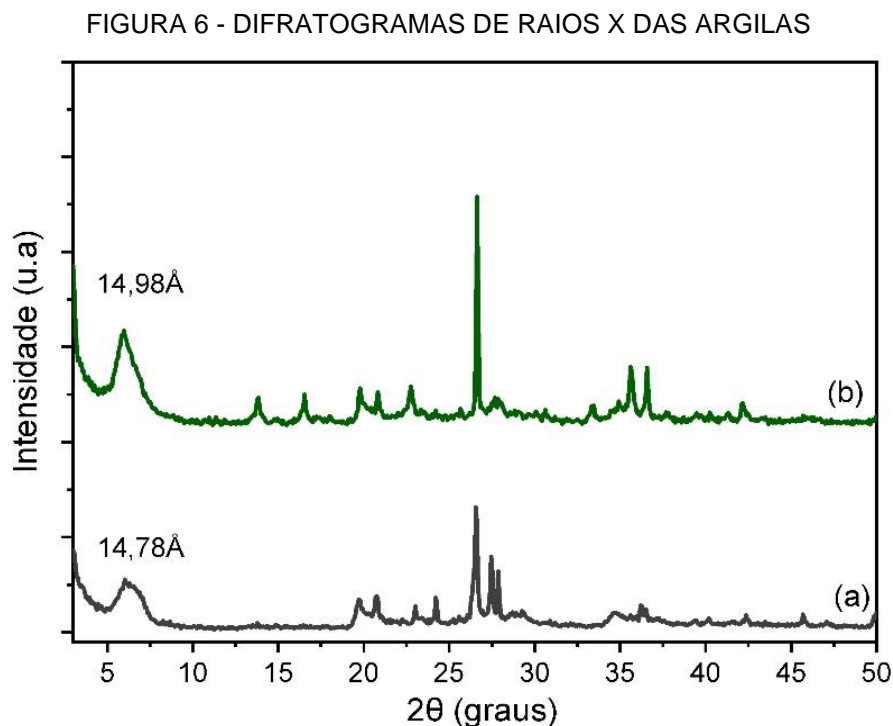
As análises de colorimetria (CIEL\*a\*b\*) foram realizadas nos pigmentos puros na forma de pó e após aplicação nos corpos de prova. Para a coleta dos dados foi utilizado o colorímetro portátil TEC60CP com abertura de  $8 \text{ mm}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das argilas

#### 5.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas (Figura 6) apresentaram os principais minerais que constituem a argila. De modo qualitativo, observa-se que há a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pelo pico 001 em  $5,98^\circ$ . Verificou-se também a presença de feldspato e quartzo nas amostras. O perfil dos difratogramas das amostras assemelha-se ao caracterizado por Fontaine et al. (2020) para uma bentonita rica em ferro.



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: a) argila.

b) argila-Cu.

O mineral esmectita presente na argila de estudo é caracterizado principalmente pela presença do pico  $d_{(001)}$  em  $2\theta = 5,98^\circ$ , referente à distância interlamelar das argilas 2:1, que resulta em um espaçamento entre  $14,0 \text{ \AA} - 15,0 \text{ \AA}$ . (SANTOS et al., 2002). O quartzo encontrado é caracterizado pela presença dos picos em  $2\theta = 20,67^\circ, 26,60^\circ, 36,50^\circ, 39,45^\circ, 50,20^\circ$ . (LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012). Os picos característicos que permitiram a identificação do feldspato foram  $2\theta = 23,10^\circ, 27,52^\circ, 29,40^\circ, 42,45^\circ$ . (FONTAINE et al.,



2020). Os novos picos encontrados na argila-Cu referem-se a fase do mineral Brochantita ( $\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , identificada pela carta cristalográfica ICSD-59288 (ANEXO I).

O processo de modificação ao qual a argila foi submetida promoveu um aumento no espaçamento basal  $d_{(001)}$ , indicando intercalação no espaço lamelar. Para a argila sem o tratamento foi encontrado um valor de 14,78 Å e, após o tratamento com cobre, variou para 14,98 Å (variação de 0,20 Å), valor esse correspondente ao encontrado na literatura para intercalação de cátions bivalentes. (FONTAINE et al., 2020).

A partir dos difratogramas também foi possível calcular o grau de cristalinidade e o tamanho de cristalito das amostras utilizando o software EVA<sup>®</sup> da Bruker. De modo geral, a intercalação com os íons de cobre propiciou um aumento na cristalinidade e no tamanho do cristalito (Tabela 2) da esmectita.

TABELA 2- TAMANHO DE CRISTALITO E PERCENTUAL CRISTALINIDADE DAS ARGILAS.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)	
		(k=0,9)	(k=1,3)
Argila	62,2	5,43	7,85
Argila-Cu	67,3	6,68	9,65

FONTE: A autora (2021).

### 5.1.2 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)

Os resultados da análise química qualitativa realizada por EDXRF encontram-se na Tabela 3. Notou-se elevados teores de Ca, Fe e K na argila. A presença desses elementos pode estar associada a minerais que compõem a amostra além da esmectita, bem como na forma de cátions interlamelares no argilomineral. Como teores de íons sódio (Na) não foram detectados e como foi revelado um teor de CaO de 4,490 %, é possível identificar que a argila utilizada provavelmente trata-se de uma argila cálcica.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA PERCENTUAL DAS AMOSTRAS ANALISADAS OBTIDA POR EDXRF.

Amostras	% óxidos						
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Si	Outros
Argila	13,420	4,490	0,074	5,973	6,506	67,367	2,170
Argila-Cu	9,187	0,560	34,697	2,143	2,989	42,641	7,783

FONTE: A autora (2021).

---

A porcentagem de silício e alumínio encontrada foi a esperada, devido a presença de filossilicatos; como feldspatos e esmectitas. (KLEIN; DUTROWN, 2012). Notou-se que a razão entre o silício e alumínio (5:1) antes do tratamento é ligeiramente diminuída após o tratamento realizado atribuído a inserção do cobre.

O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente na argila precursora pode estar relacionado as substituições isomórficas na estrutura do argilomineral esmectítico, na forma de cátions interlamelares ou ainda na composição de outros minerais, pois fases cristalinas como goethita, maghemita, hematita, magnetita ou outras fases fonte de hidróxidos e óxidos de ferro não foram identificadas no difratograma. (FONTAINE et al., 2020).

Quando o cobre foi introduzido na argila, notou-se que houve um aumento significativo do teor de  $\text{CuO}$  na amostra que foi de 0,074 para 34,697 %, seguido da redução nos teores de todos os óxidos que a compõem. Porém, o elevado teor de cobre observado não pode ser atribuído apenas a intercalação do íon, uma vez que no difratograma da amostra foi possível identificar a formação de sulfato básico de cobre.

### 5.1.3 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

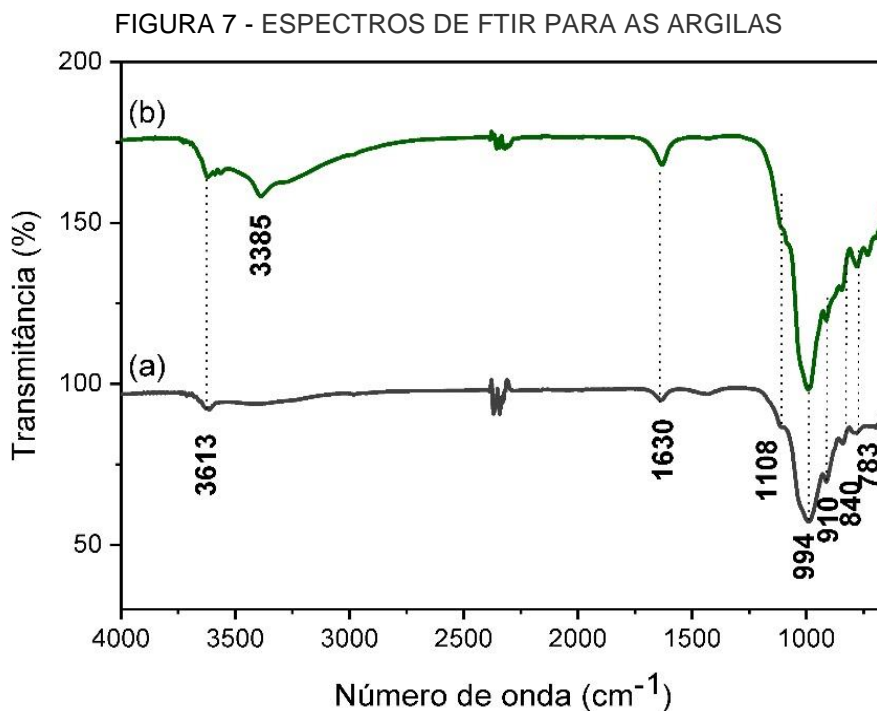
Os espectros de FTIR das amostras estão presentes na Figura 7. A banda em  $3613\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento vibracional  $\text{Al-OH}$ , característico de esmectita com teor elevado de alumínio nas folhas octaédricas. Em  $1630\text{ cm}^{-1}$  a banda refere-se as vibrações de estiramento do grupo  $\text{OH}$ , sendo proveniente de moléculas de água adsorvidas na superfície das argilas, bem como a banda mais evidente na amostra tratada com cobre em  $3385\text{ cm}^{-1}$ , pode estar relacionada com alto teor de umidade. (KAUFHOLD et al., 2012; MADEJOVÁ, 2003).

Em menores números de onda do espectro na faixa de  $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$ , as bandas presentes estão relacionadas aos estiramentos e flexões  $\text{Si-O}$ , evidenciadas por vibrações de estiramento de alta frequência  $\text{Si-O}$  em  $1108\text{ cm}^{-1}$ . (MADEJOVÁ, 2003).

As bandas em  $910$  e  $840\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a presença dos grupos  $\text{Al}_2\text{OH}$  e  $\text{AlMgOH}$ , respectivamente, atribuídas a substituição parcial  $\text{Al}$  por  $\text{Mg}$  na folha octaédrica originando deformações  $\text{OH}$  características de esmectitas. (KAUFHOLD et al., 2012, MADEJOVÁ, 2003).

Observou-se que o perfil do espectro FTIR para as diferentes amostras são muito similares, evidenciando assim que não houve alteração significativa na estrutura da argila,

corroborando com os dados de DRX, uma vez que o tratamento realizado consistiu apenas no processo de troca de cátions.



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: a) argila.

b) argila-Cu.

#### 5.1.4 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis) para sólidos

Na Figura 8 é apresentado o espectro eletrônico da argila precursora e argila-Cu. As bandas aparentes no espectro da argila estão associadas às impurezas ou fases minerais contendo ferro, um vez que os principais constituintes identificados com base no DRX (esmectita, feldspato e quartzo) não apresentam absorção na região do visível. (ROSSEL; MCGLYNN; MCBRATNEY, 2006).

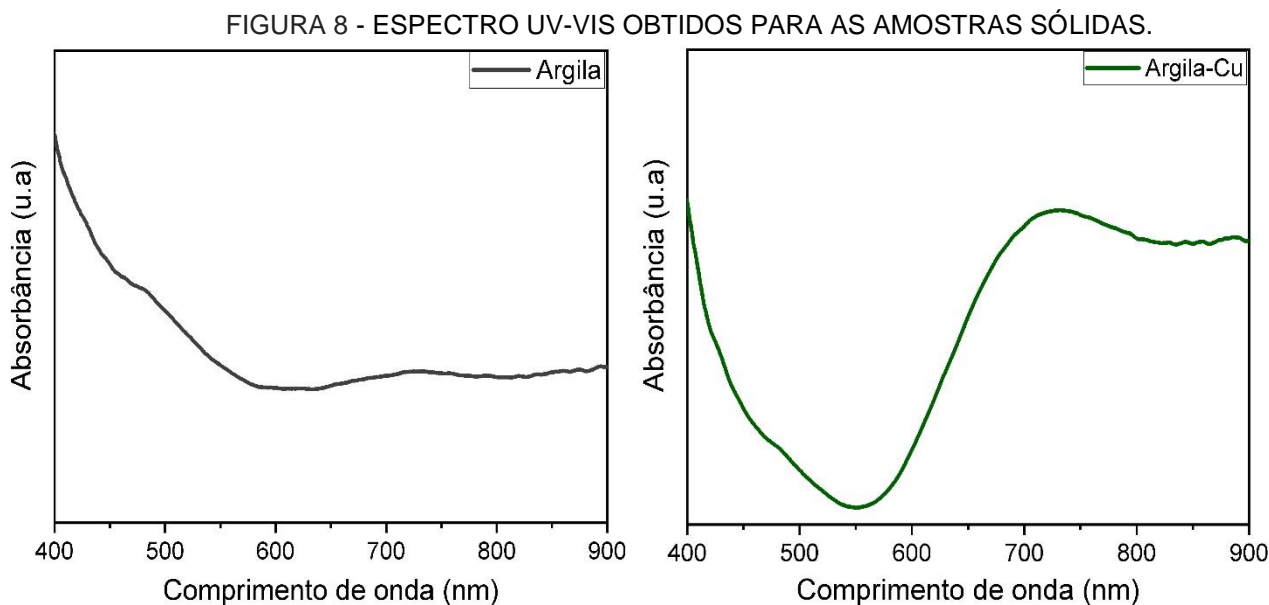
Como a caracterização por EDXRF evidenciou elevado teor de óxido de ferro nas amostras, as bandas aparentes no espectro são associadas a minerais de óxido/hidróxidos de ferro, pois esses são os principais componentes ativos na faixa do visível e infravermelho próximo (VNIR) que se encontra em comprimentos de onda de 350 - 1000 nm. (FANG et al., 2018).

O ferro na sua forma iônica mais estável ( $\text{Fe}^{3+}$ ) possui configuração  $d^5$ , sendo o estado fundamental para esta configuração  ${}^6S$  e se transforma em  ${}^6A_{1g}$  ( ${}^6A_1$ ) nos campos de qualquer simetria. (PALMER; REDDY; FROST, 2009).

Desse modo, as bandas apresentadas no espectros são atribuídas as transições d-d. A primeira banda em aproximadamente 460 nm foi atribuída as transições d-d ( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ,  ${}^4E_g$ ) de minerais contendo óxido/hidróxido de ferro. (FANG et al., 2018). Em aproximadamente 650 nm notou-se o surgimento de um ombro que está associado a transições do estado fundamental ( ${}^6A_{1g}$ ) para o estado  ${}^4T_{2g}$ . A partir de 700 nm a banda larga evidenciada é característica de transições d-d ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ). (PALMER; REDDY; FROST, 2009, VILLALBA, 2009).

No espectro de absorção da região do visível da amostra modificada com cobre foi observada uma banda larga e intensa entre 600-900 nm, com um máximo de absorção em torno de 720 nm. Esta alteração foi atribuída à incorporação de sulfato básico de cobre, sendo característico do cobre as bandas de absorção na região do visível. O  $Cu^{2+}$  possui uma configuração  $d^9$ , que nos campos de simetria octaédrica origina o termo  ${}^2E_g$  e nos campos de simetria tetraédrica corresponde ao termo  ${}^2T_{2g}$ . (REDDY et al., 2002).

Desse modo, a banda acima de 700 nm observada no espectro foi atribuída as transições d-d do cobre coordenado octaetricamente ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ) e coordenado tetraetricamente ( ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ). (BUVANESWARI; ASWATHY; RAJAKUMARI, 2015, HORTA, 2017).



FONTE: A autora (2021).

### 5.1.5 POTENCIAL ZETA ( $\zeta$ )

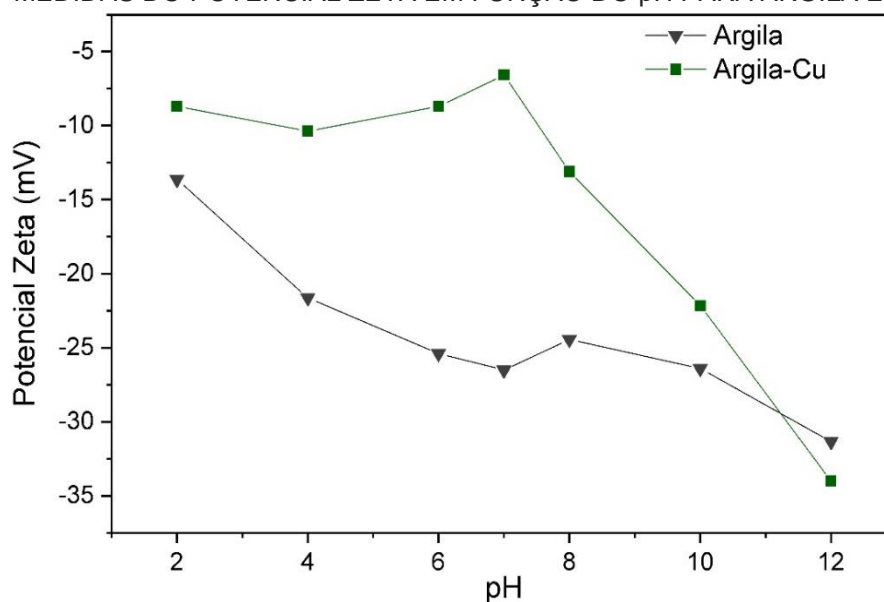
A Figura 9 apresenta a variação do potencial zeta das argilas em função do pH. De modo geral, as argilas tendem a uma carga negativa, oriundas de defeitos na rede cristalina e pelas substituições isomórficas. Entretanto, os minerais esmectíticos também apresentam uma carga dependente do pH gerada pelos hidróxidos nas reações de adsorção/dessorção de prótons da borda. (DARROW; GUO; TRAINOR, 2020, ŞANS et al., 2017).

Verificou-se que a argila é a que apresenta potencial zeta em magnitude mais negativa, pois a presença de cátions alcalinos ( $K^+$ ,  $Ca^+$ ) ocasiona a diminuição do potencial. (ŞANS et al., 2017).

Após a intercalação com  $Cu^{2+}$ , a argila permaneceu com potencial negativo, porém, em menor magnitude. Sugerindo que a presença desses cátions resultou em uma maior estabilidade da partícula, conseqüentemente, tornando o potencial menos negativo. Nenhum ponto isoelétrico foi encontrado na faixa de pH trabalhado e com o aumento da acidez houve a diminuição em magnitude do potencial. (DARROW; GUO; TRAINOR, 2020).

O potencial negativo em toda a faixa de pH evidencia uma melhor interação com corantes catiônicos justificando a natureza do corante utilizado no estudo. (GUIDA; FALCÃO, 2018).

FIGURA 9 - MEDIDAS DO POTENCIAL ZETA EM FUNÇÃO DO pH PARA ARGILA E ARGILA-CU



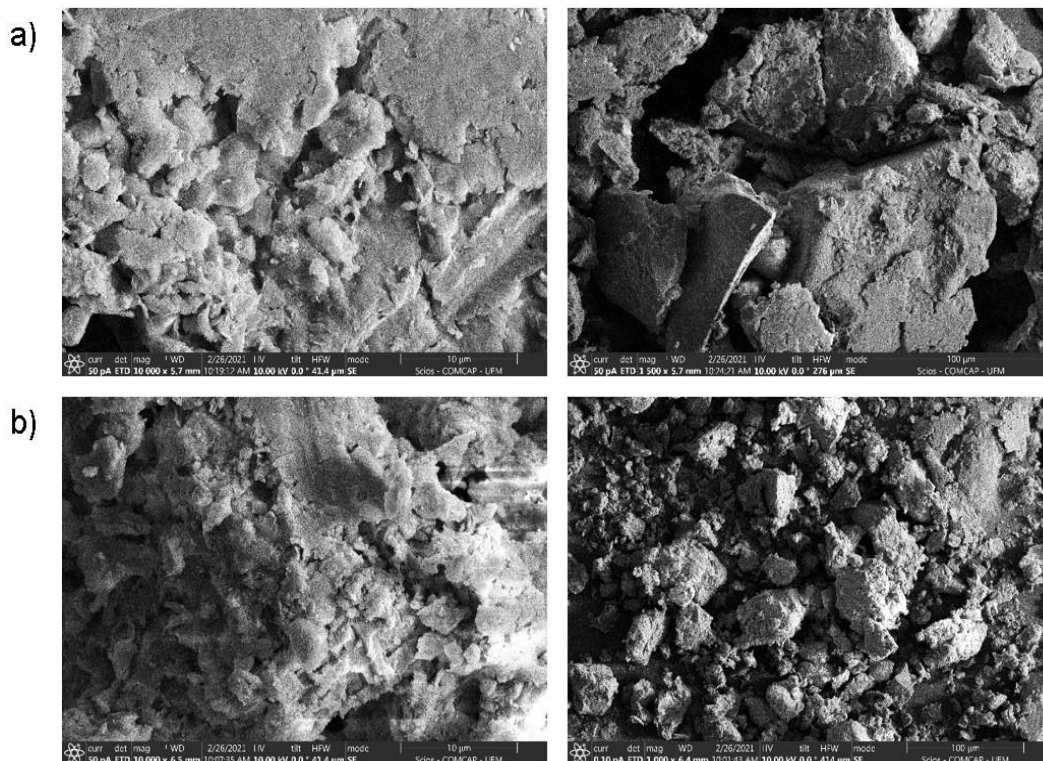
FONTE: A autora (2021).

### 5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

De modo geral, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila e argila-Cu (Figura 10) revelaram morfologias similares, com grão de aspecto heterogêneo, superfícies irregulares, boa separação e partículas de tamanhos variados, alguns exibindo faces características da natureza lamelar conhecida de argilominerais. A formação de tactóides origina-se do empilhamento dessas partículas lamelares e confere a esse tipo de material elevada capacidade de adsorção frente a outros argilominerais que não possuem essa característica acentuada. (LIMA JUNIOR et al., 2016).

Observou-se que após a intercalação com cobre, houve uma diminuição no tamanho dos aglomerados formados, sugerindo assim que o processo propiciou um cisalhamento entre as folhas, o que ocasionou a formação de tactóides de tamanho inferior quando comparado com a argila sem intercalação, estando de acordo com os dados obtidos por DRX que indicaram um aumento no espaçamento basal.

FIGURA 10 - MICROGRAFIAS DAS ARGILAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: a) argila.  
b) argila-Cu.

## 5.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO, EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO E ESTUDO CINÉTICO

### 5.2.1 Equilíbrio de adsorção e eficiência de remoção

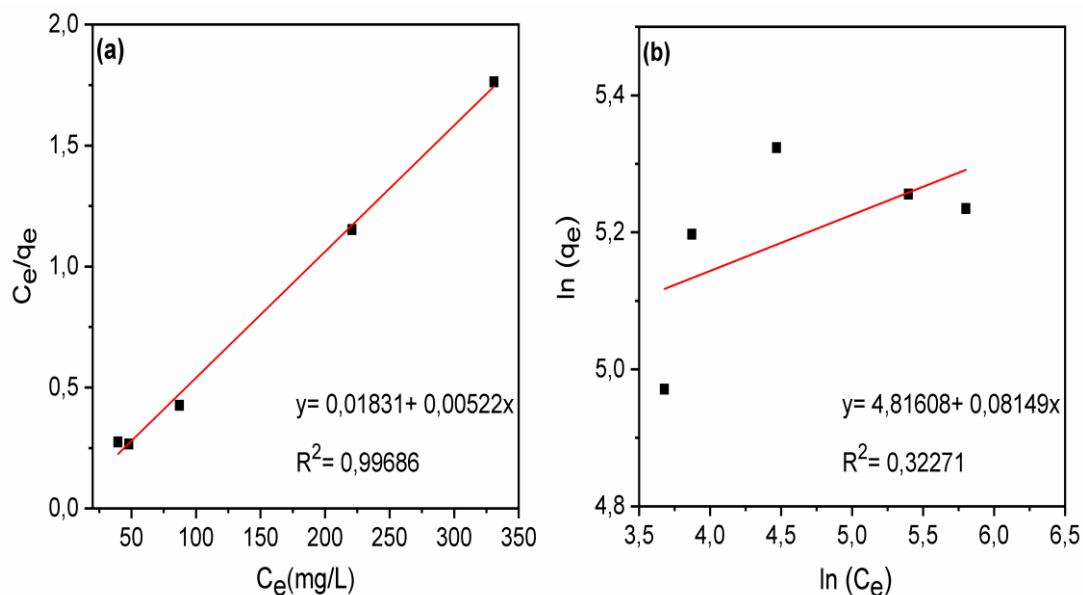
As Figuras 11 e 12 apresentam os gráficos obtidos a partir da linearização das isotermas para os diferentes adsorventes utilizados. Os dados calculados com base nas isotermas estão contidos na Tabela 4.

TABELA 4- PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Amostras	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )	n	$R^2$
Argila	0,2851	191,571	0,997	123,480	12,2714	0,323
Argila-Cu	0,2195	201,207	0,992	102,551	7,7658	0,511

FONTE: A autora (2021).

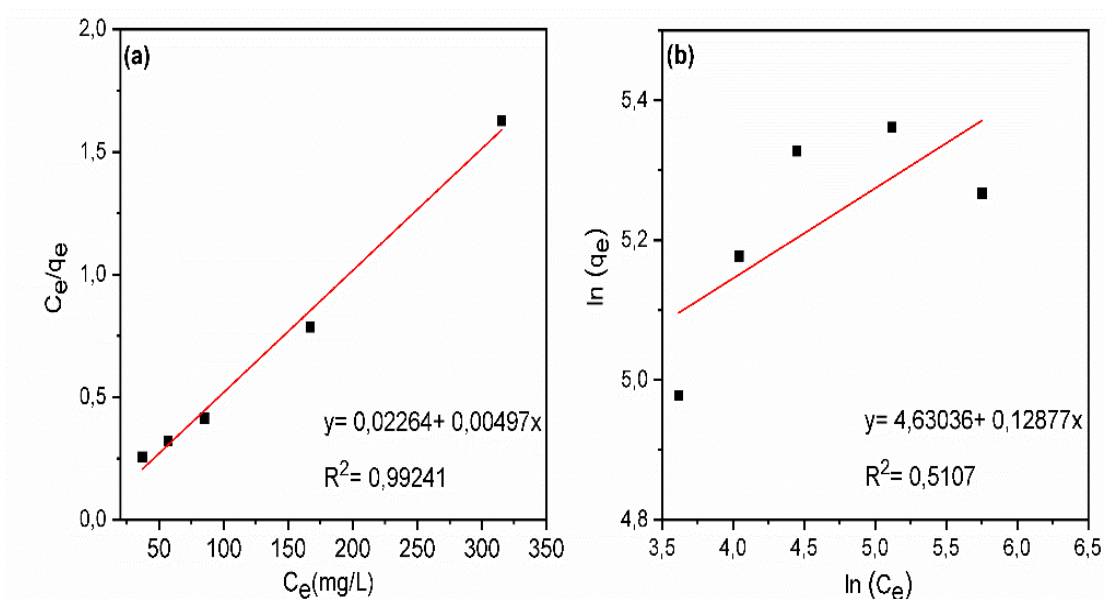
FIGURA 11 - LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ARGILA/CORANTE.



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: a) Isoterma linearizada de Langmuir  
b) Isoterma linearizada de Freundlich

FIGURA 12 - LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ARGILA-Cu/CORANTE.



FONTE: A autora (202)

LEGENDA: a) Isotherma linearizada de Langmuir

b) Isotherma linearizada de Freundlich

Com base no coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) é possível afirmar que o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo de Isotherma da Langmuir. Desse modo, sugere-se que a adsorção ocorre em monocamada, na presença de um número definido de sítios de interação de energias iguais e que as moléculas do corante não interagem entre si. A amostra que apresentou a maior capacidade adsortiva foi a argila-Cu com valor de  $q_{\text{max}}$  de  $201,207 \text{ mg.g}^{-1}$ , porém esse valor encontrado foi relativamente próximo ao valor encontrado para a argila (diferença  $<10 \text{ mg g}^{-1}$ ), o que sugere que o processo de intercalação não interfere de modo significativo na capacidade adsortiva da argila.

Os dados obtidos de eficiência de remoção para as diferentes amostras em função da concentração de corante estão apresentados na Tabela 6.

É possível verificar que a eficiência de adsorção das argilas é maior em concentrações mais baixas ( $400 \text{ mg L}^{-1}$ ), correlacionando-se com os dados isotérmicos, uma vez que estes sugeriram um número definido de sítios ativos e que cada sítio interage com apenas uma molécula de corante formando uma monocamada. Portanto, a presença de um número maior de moléculas resultou em um decréscimo da eficiência de remoção.



TABELA 5 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL PELOS ADSORVENTES.

Concentração (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	
	Argila	Argila-Cu
400	90,09	90,71
500	90,38	88,59
600	85,45	85,78
700	68,45	76,09
800	58,64	60,58

FONTE: A autora (2021).

### 5.2.3 Estudo Cinético

Os resultados obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos são mostrados na Tabela 5.

TABELA 6 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE VIOLETA CRISTAL NAS ARGILAS.

Amostras	Modelo Pseudoprimeira			Modelo Pseudosegunda		
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g/mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
Argila	31,191	0,0209	0,9163	140,252	0,00282	0,998
Argila-Cu	17,992	0,0031	0,6916	144,927	0,00155	0,999

FONTE: A autora (2021).

O modelo de pseudoprimeira ordem apresentou um bom ajuste para a argila com  $R^2$  de 0,9163. Entretanto, ao calcular a capacidade de adsorção teórica ( $q_e$ ) o valor encontrado foi de 31,191 mgg<sup>-1</sup> e o valor encontrado experimentalmente foi de 140,073 mgg<sup>-1</sup>.

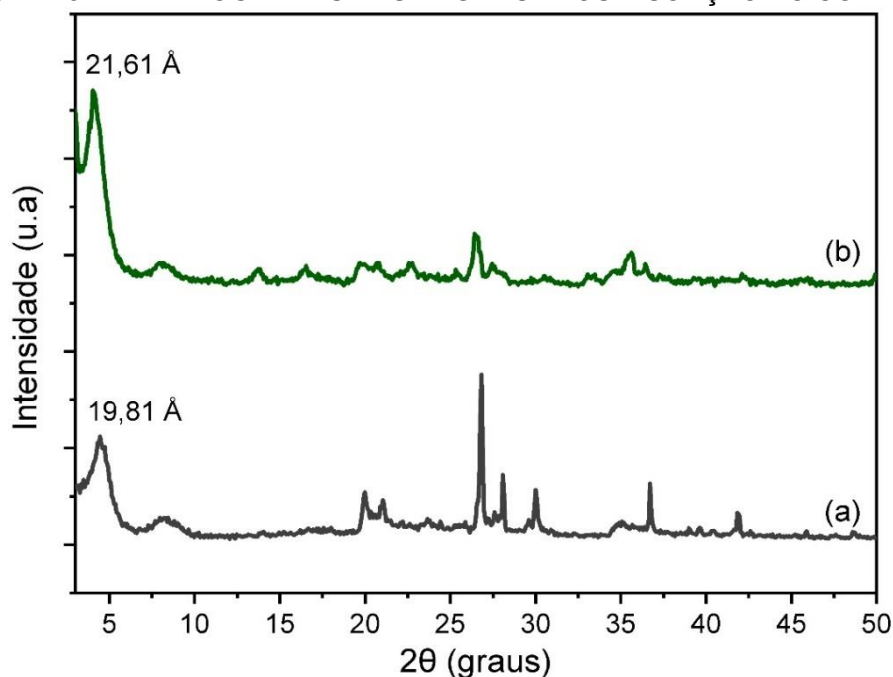
Analisando os dados contidos na Tabela 6, percebeu-se com base no coeficiente de ajuste ( $R^2$ ) que o modelo com melhor ajuste aos dados foi de pseudosegunda ordem com valor de 0,998 para a argila e 0,999 para a argila-Cu. Os valores encontrados para a capacidade de adsorção teórica ( $q_e$ ) foram próximos aos obtidos experimentalmente. Desse modo, o modelo cinético pseudosegunda ordem foi mais adequado para a descrição da cinética de adsorção do corante violeta cristal nas argilas utilizadas.

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PÓS SORÇÃO

### 5.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas das argilas após a sorção do corante violeta cristal estão apresentados na Figura 13. Após a sorção do corante houve um aumento significativo no espaço interlamelar das argilas evidenciado pelo deslocamento do pico  $d_{001}$  característico para ângulos ( $2\theta$ ) menores. Para a argila o valor do espaçamento era de 14,98 Å, após a sorção do corante foi para 19,81 Å. Para argila-Cu o valor inicial era de 14,78 Å e após foi de 21,61 Å. O aumento verificado sugere que a sorção do corante ocorreu no espaço interlamelar das argilas. (LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012, QUEIROGA et al., 2019).

FIGURA 13 - DIFRATOGRAMAS DAS ARGILAS APÓS A SORÇÃO DO CORANTE.



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: a) argila.

b) argila-Cu.

A cristalinidade e o tamanho de cristalito também foram calculados pós sorção. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 7. Notou-se que a amostra sem tratamento manteve sua cristalinidade inalterada. Porém, houve um aumento no tamanho de cristalito ocasionado pela interação com o corante, o mesmo efeito foi observado para argila-Cu.

TABELA 7 -DADOS COMPARATIVOS REFERENTE AO TAMANHO DO CRISTALITO E PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADES DAS ARGILAS COM CORANTE ADSORVIDO.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)	
		(k=0,9)	(k=1,3)
Argila/Corante	62,2	8,71	12,58
Argila-Cu/Corante	71,1	9,91	14,32

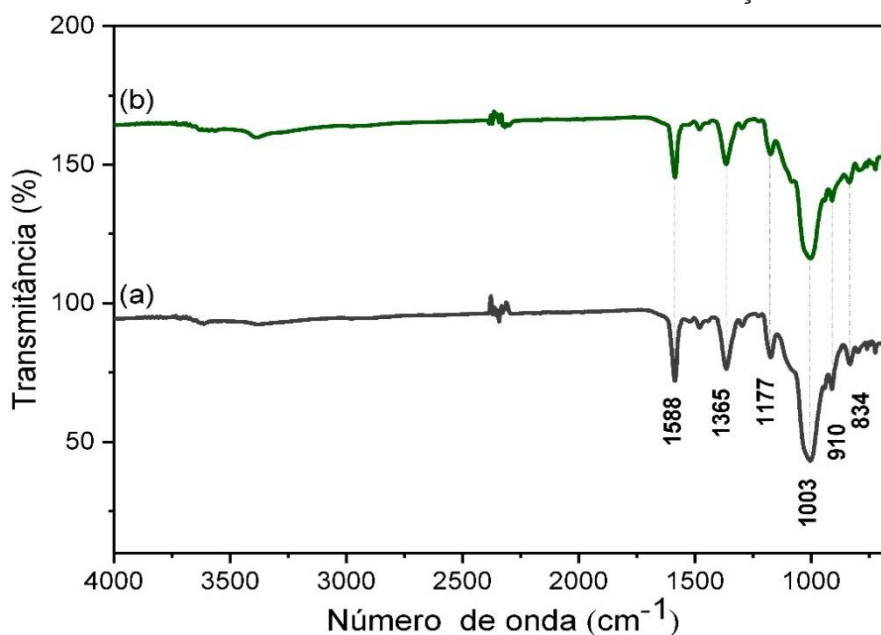
FONTE: A autora (2021).

### 5.3.2 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

Visando confirmar a adsorção do corante nas amostras foi realizada análise por espectrometria vibracional. Verificou-se o surgimento de novas bandas no espectro das argilas após a adsorção do corante violeta cristal como mostrado na Figura 14.

As novas bandas são atribuídas as vibrações de alongamento C=C com uma banda forte em  $1588\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se duas bandas em  $1363$  e  $1177\text{ cm}^{-1}$  correspondente a C-N aromático. (KUMAR et al., 2011, ZHANG; ZHANG; WANG, 2015). Apenas uma das bandas características das vibrações Si-O foi deslocada para maiores número de onda, inicialmente caracterizada em  $994\text{ cm}^{-1}$  e depois da sorção do corante passou para  $1003\text{ cm}^{-1}$ .

FIGURA 14 - ESPECTROS DE FTIR PARA AS ARGILAS APÓS SORÇÃO DO CORANTE.



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: a) argila.

b) argila-Cu.

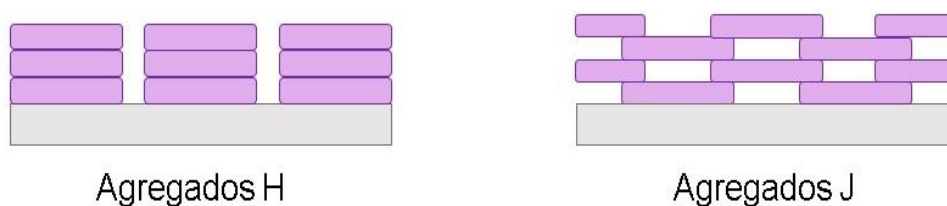
---

### 5.3.3 Espectroscopia UV-VIS para sólidos

A fim de caracterizar as interações corante-corante e corante-argilas, foi empregada a técnica de espectroscopia na região visível. Assim, é possível identificar a natureza do agregado (H ou J) formado pelo corante no espaço interlamelar das argilas. (MOUJAHID et al., 2019).

O tipo de agregado formado na interação corante/argila reflete diretamente nos espectros dos materiais. Quando a absorbância é desviada para comprimentos de onda maiores (vermelho) é associada geralmente a agregações do tipo J, enquanto desvios de absorbância para comprimentos de ondas menores (azul) são geralmente associados a agregações do tipo H. (BUJDÁK, 2006, MOUJAHID et al., 2019).

FIGURA 15 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS AGREGADOS H E J.

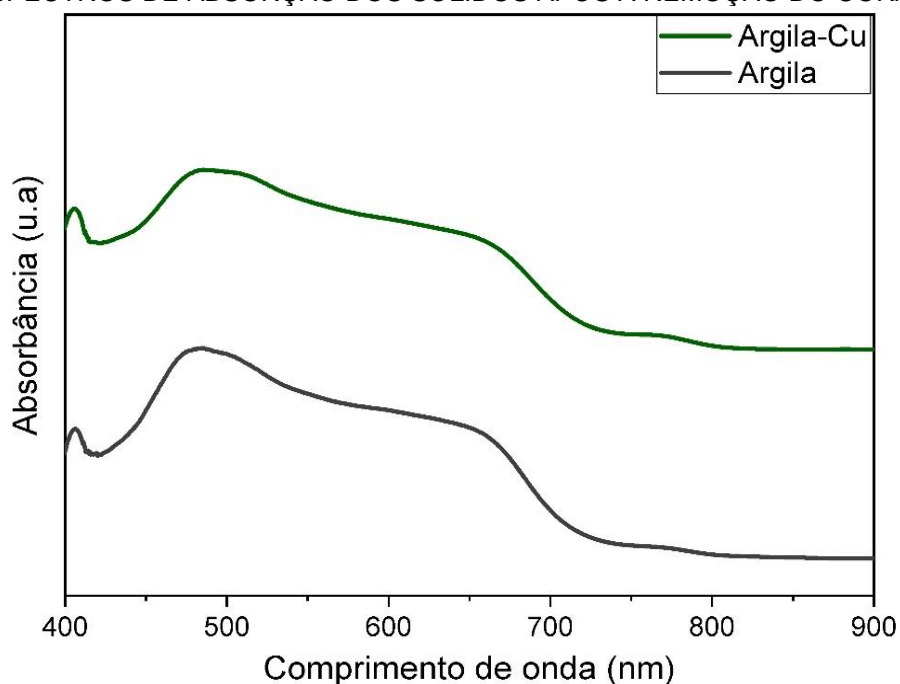


FONTE: Adaptado de BUJDÁK (2006).

A Figura 16 ilustra os espectros de absorção na região do visível dos compostos argila e argila-Cu após a remoção do corante violeta. Nas curvas obtidas para os diferentes compostos, verificou-se que a absorção ocorre em comprimentos de onda praticamente dentro de toda a faixa do visível, com um máximo observado entre 450 - 500 nm.

Nas soluções aquosas do corante o máximo de absorção de luz foi observado em 582 nm. Entretanto, quando este foi incorporado à estrutura das argilas houve um deslocamento da banda para regiões do espectro de maior energia que é relacionado a agregados do tipo H. (MOUJAHID et al., 2019).

FIGURA 16 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS SÓLIDOS APÓS A REMOÇÃO DO CORANTE.



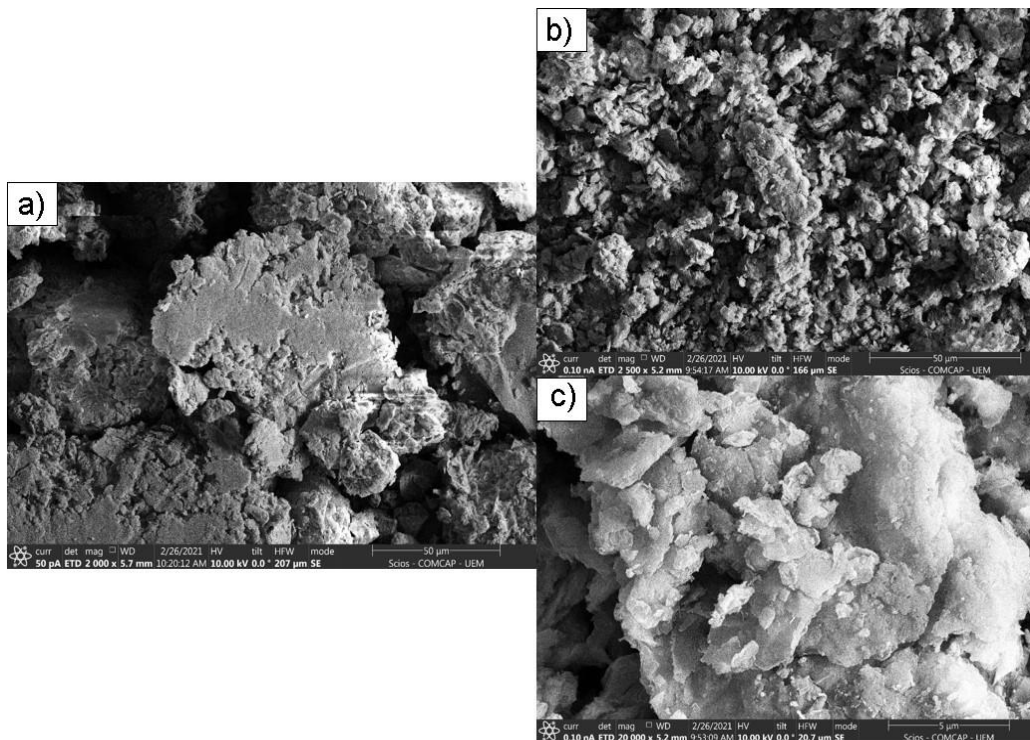
FONTE: A autora (2021).

#### 5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidos para as argilas após a remoção do corante são apresentados na Figura 17. As micrografias apresentadas à esquerda referem-se a argila utilizada sem a presença do corante e na direita com o corante adsorvido.

As imagens mostram superfícies irregulares, com partícula de aspecto heterogêneo, boa separação e com partículas de tamanhos variados. É notável que após a sorção do corante houve um cisalhamento na estrutura do argilomineral ficando evidente pelas imagem e confirmado pelos dados obtidos de DRX no qual identificou um aumento no espaçamento basal.

FIGURA17 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA SUPERFÍCIE DA ARGILA APÓS A SORÇÃO DO CORANTE VIOLETA.

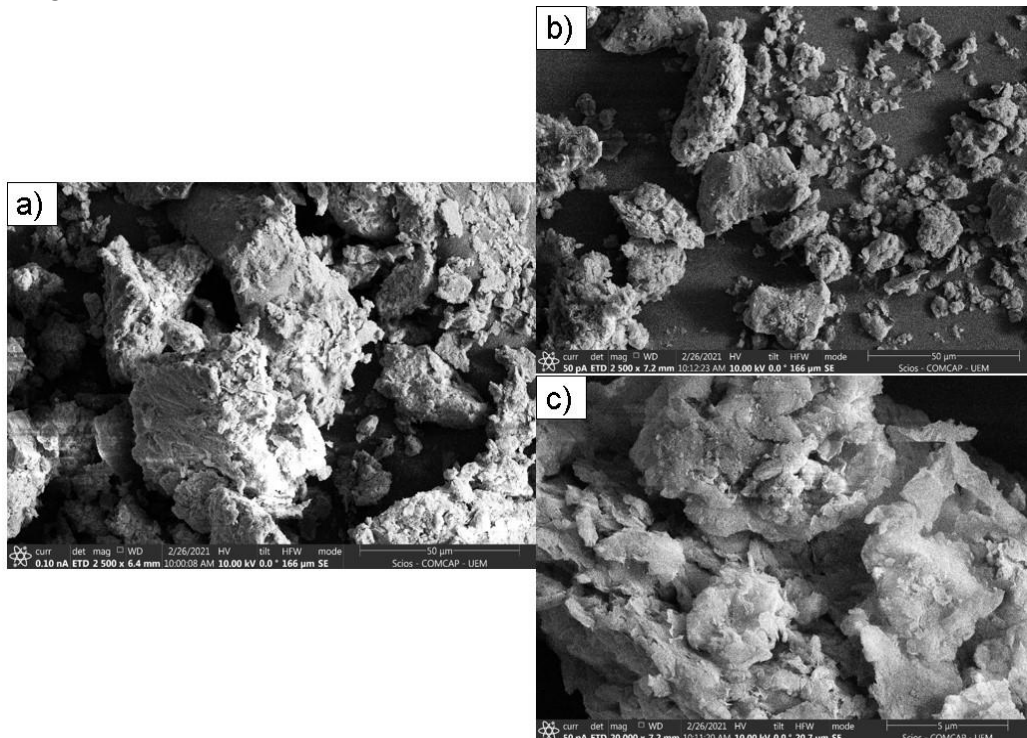


FONTE: A autora (2021).

LEGENDA:(a) argila.

(b) e (c) argila/ corante.

FIGURA 18 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA SUPERFÍCIE DA ARGILA-CU APÓS A SORÇÃO DO CORANTE VIOLETA.



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA:(a) argila-Cu.

(b) argila-Cu/ corante.






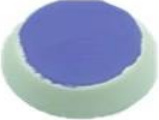


---

## 5.4 ESTUDO COLORIMÉTRICO

As medidas colorimétricas das argilas antes e depois da sorção do corante estão apresentados na Tabela 8. Os diferentes valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  encontrados para as argilas nos diferentes processos de intercalação, justificam a mudança na coloração perceptível visualmente. Observou-se que a amostra que obteve o valor positivo de  $a^*$ (vermelho) e  $b^*$ (amarelo) foi a argila precursora essa coloração é originada possivelmente pela presença de íons de ferro com estado de oxidação igual a 3+, identificado por DRX, EDXRF e UV-VIS. A inserção do cobre na estrutura da argila originou uma coloração de tom esverdeado, sendo característica de compostos que tenham o  $Cu^{2+}$ , bem como do composto brochantita evidenciado pelo difratograma e espectro eletrônico UV-VIS. Comparando a argila e argila-Cu (pó) foi obtida uma variação na cor ( $\Delta E$ ) de aproximadamente 17 indicando uma variação muito grande de cor.

Com a sorção do corante violeta foram obtidos tons de violeta escuro para as argilas. Com valores de Luminosidade ( $L^*$ ) baixos confirmando a obtenção de tons escuros, sendo o menor valor para argila-Cu/corante. Ao comparar ambos os materiais após a sorção do corante foram obtido um  $\Delta E$  de aproximadamente 5,66 sendo classificado como facilmente distinguível.

TABELA 8.-PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS NA FORMA DE PÓ PURO E EM DISPERSÕES 5% EM MASSA COM TINTA BRANCA.

Amostras		Imagem fotográfica	Parâmetros		
			L*	a*	b*
Argila	Pó		68,44	1,94	13,44
	Dispersão		78,51	0,51	4,65
Argila-Cu	Pó		74,51	-13,64	9,79
	Dispersão		88,07	-4,57	3,26
Argila+ corante	Pó		14,34	8,07	-7,95
	Dispersão		56,56	8,26	-21,95
Argila-Cu+ corante	Pó		8,77	8,76	-7,22
	Dispersão		56,55	7,22	-21,12

FONTE: A autora (2021).

#### 5.4.1 Teste de fotoestabilidade

Os dados obtidos a partir do teste de fotoestabilidade proposto estão apresentados na Tabela 9. Com base nos resultados observou-se que a argila sem tratamento se mostrou mais estável durante o teste com valores de  $\Delta E$  de 0,23; 0,26 e 0,28 nos tempos estudados, essa variação na coloração é tabelada como imperceptível à muito pequena. A argila-Cu também se mostrou relativamente estável com os valores de  $\Delta E$  de 0,35 e 0,37 tendo uma variação de imperceptível à muito pequena. Após sorção do corante, ambas as amostras



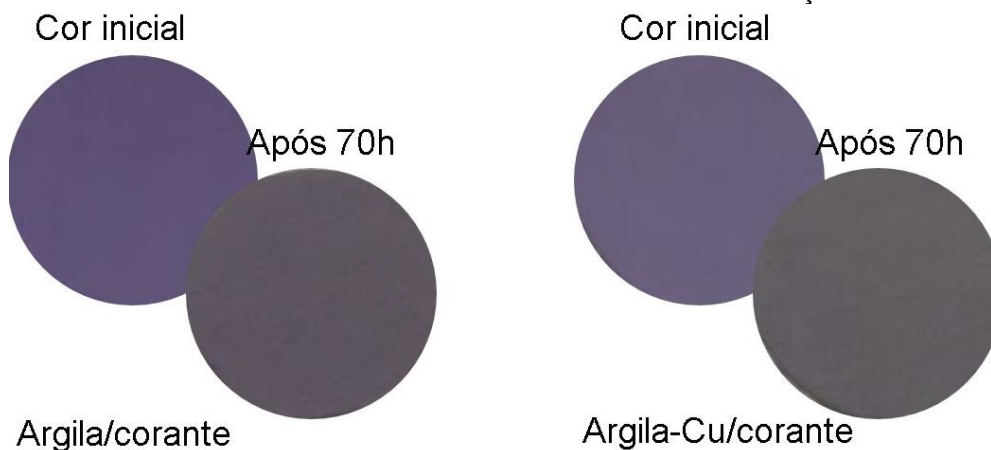
apresentaram  $\Delta E$  elevado, sendo classificadas com variação grande na coloração, podendo ser claramente percebida aos olhos (Figura 19).

TABELA 9.-COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA QUANDO EXPOSTOS À LUZ BRANCA.

Amostras	Coordenadas			$\Delta E$
	L*	a*	b*	
Argila	89,29	0,2	4,41	---
<b>(24h)</b>	89,43	0,12	4,25	0,23
<b>(48h)</b>	89,52	0,11	4,33	0,26
<b>(70h)</b>	89,52	0,11	4,27	0,28
Argila-Cu	88,155	-4,435	3,36	---
<b>(24h)</b>	88,09	-4,57	3,05	0,35
<b>(48h)</b>	88,32	-4,68	3,14	0,37
<b>(70h)</b>	88,24	-4,67	3,13	0,35
Argila/corante	56,435	9,095	-21,11	---
<b>(24h)</b>	59,87	5,79	-11,30	11,15
<b>(48h)</b>	61,72	5,08	-8,91	13,89
<b>(70h)</b>	63,14	4,66	-7,67	15,66
Argila-Cu/Corante	59,49	6,835	-18,19	---
<b>(24h)</b>	62,08	4,8	-10,46	8,4
<b>(48h)</b>	63,59	3,99	-8,38	11
<b>(70h)</b>	65,09	3,6	-7,26	12,7

FONTE: A autora (2021).

FIGURA 19 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA COM DISPERSÕES DE ARGILA/CORANTE E ARGILA-CU/CORANTE ANTES DA EXPOSIÇÃO E APÓS 70h.



FONTE: A autora (2021).

#### 5.4.2 Estabilidade química

Os dados colorimétricos após a exposição dos corpos de prova à ambientes alcalinos são apresentados na Tabela 10. Observou-se que as amostras que apresentaram a menor variação na coloração foram a argila e argila-Cu, classificadas como imperceptível para argila em 5 dias e pequena à muito pequena para as demais amostras. As argilas intercaladas com o corante apresentaram uma variação de  $\Delta E$  mais significativa, sendo o menor valor da argila-Cu/corante 1,52 (5 dias) classificada como distinguível e o maior para argila/corante 3,64 (9 dias) classificada como facilmente distinguível.

TABELA 10.-COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA QUANDO EXPOSTOS À AMBIENTE ALCALINO.

Amostras	Coordenadas			$\Delta E$
	L*	a*	b*	
<b>Argila</b>	89,21	0,24	4,535	--
Após 5 dias	88,31	0,26	4,49	0,11
Após 9 dias	88,59	0,27	4,45	0,62
<b>Argila-Cu</b>	88,49	-4,82	3,545	--
Após 5 dias	88,56	-4,49	3,92	0,5
Após 9 dias	88,16	-4,37	3,98	0,7
<b>Argila/corante</b>	56,21	8,19	-21,32	--
Após 5 dias	55,3	10,75	-22,45	2,94
Após 9 dias	54,76	11,38	-22,32	3,64
<b>Argila-Cu/corante</b>	58,97	6,155	-18,83	--
Após 5 dias	59,44	7,52	-18,36	1,52
Após 9 dias	59,05	7,86	-18,21	1,82

FONTE: A autora (2021).

Na tabela 11 são apresentados os dados colorimétricos a partir da exposição dos corpos de prova à ambientes ácidos. Observou-se que argila e argila-Cu se mostraram relativamente estáveis a tal ambiente com variações de imperceptível à muito pequena para a percepção humana. Os pigmentos híbridos argila/corante e argila-Cu/corante apresentaram variação pequena, sendo apenas a amostra argila/corante (9 dias) distinguível a percepção humana.

TABELA 11.-COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS DIFERENTES PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA QUANDO EXPOSTOS À AMBIENTE ÁCIDO.

Amostras	Coordenadas			$\Delta E$
	L*	a*	b*	
<b>Argila</b>	89,24	0,31	4,27	--
Após 5 dias	89,23	0,31	4,4	0,13
Após 9 dias	89,13	0,31	4,65	0,39
<b>Argila-Cu</b>	88,07	-4,26	3,82	--
Após 5 dias	88,16	-4,38	3,92	0,17
Após 9 dias	88,34	-4,43	4	0,36
<b>Argila/corante</b>	55,79	9,81	-22,65	--
Após 5 dias	55,31	10,67	-22,02	1,16
Após 9 dias	55,19	11,17	-22,02	1,61
<b>Argila-Cu/corante</b>	59,19	6,62	-18,29	--
Após 5 dias	59,24	7,63	-18,38	1,01
Após 9 dias	59,04	7,99	-18,19	1,39

FONTE: A autora (2021).

## 5.5 Teste antimicrobiano

Quando ocorre inibição do crescimento da bactéria e uma atuação antimicrobiana efetiva, um halo mais escuro destaca-se ao redor do disco de argila. Caso não se consiga distinguir visualmente nenhum limite entre a amostra e a cultura, comprova-se a não ocorrência de atividade antibacteriana.

A Tabela 12 mostra as médias dos halos formados nos ensaios de Difusão em Ágar, aplicado para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. A argila natural não apresentou nenhuma atividade antibacteriana, ou seja, se mostraram completamente inócuas para os microorganismos utilizados.

Os resultados das atividades antibacterianas da argila-Cu foram mais efetivas com halos de  $8,5 \pm 0,54$  (nm) para *Staphylococcus aureus* e  $4,16 \pm 0,40$  (nm) para *Escherichia coli*. Esse resultado encontrado está de acordo com Özdemir, Limoncu e Yapar 2010 e Bagchi et al.2013, no qual descrevem a maior suscetibilidade desses patógenos de Gram positivo a ação antibacteriana do cobre.

O efeito antibacteriano que a superfície carregada com cobre apresenta trata-se de uma combinação de mecanismos, sendo em geral uma combinação de vários tipos de

interações, como perfurações da membrana, dano ao DNA, desnaturação de proteínas, entre outros. (BAGCHI et al.,2013).

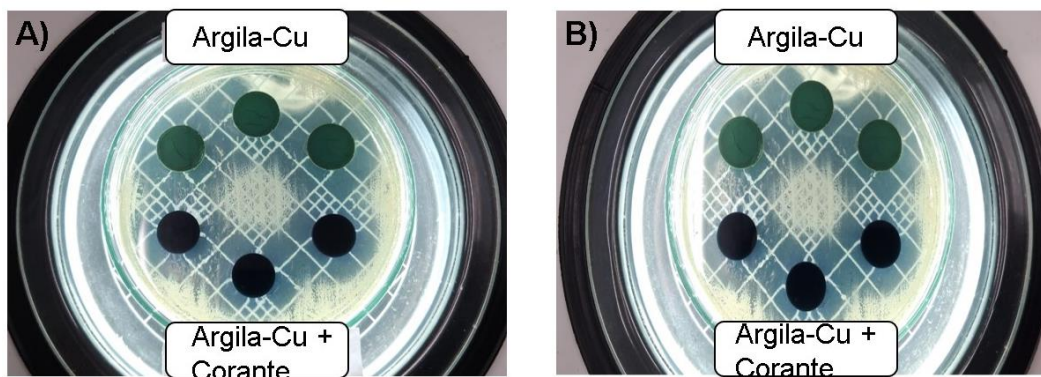
Os mesmos ensaios antimicrobianos foram realizados para as amostras após a remoção do corante violeta, uma vez que, o corante em questão possui grande aplicabilidade como solução antisséptica, sendo bacteriostático (inibe o crescimento) e bactericida (destrói a bactéria) contra muitos microorganismos, inclusive alguns fungos, que causam doenças na pele e mucosas. Porém, esse efeito não foi observado quando o corante foi adsorvido na superfície da argila devido à interações superfície- bactérias insuficientes, bem como pela alta resistência das bactérias. (ÖZDEMIR; LIMONCU; YAPAR, 2010). Além disso, a presença do corante inibiu a ação do Cu.

TABELA 12: MÉDIA ENTRE OS HALOS DE INIBIÇÃO FORMADOS PARA A ARGILA E ARGILA-CU, TESTADAS PARA OS DIFERENTES PATÓGENOS.

<b>Amostras</b>	<b><i>S. aureus</i> (mm)</b>	<b><i>E.coli</i> (mm)</b>
Argila	Não apresentou inibição	Não apresentou inibição
Argila/Corante	Não apresentou inibição	Não apresentou inibição
Argila – Cu	8,5 ±0,54	4,16 ±0,40
Argila – Cu/Corante	7 ±0,63	2,66 ±0,51

FONTE: A autora (2021).

FIGURA 20- IMAGEM FOTOGRÁFICA DO TESTE ANTIMICROBIANO DE DISCO DIFUSÃO EM ÁGAR, MOSTRANDO O HALO DE INIBIÇÃO FORMADO PARA AS DIFERENTES CEPAS BACTERIANAS.



FONTE: A autora (2021).

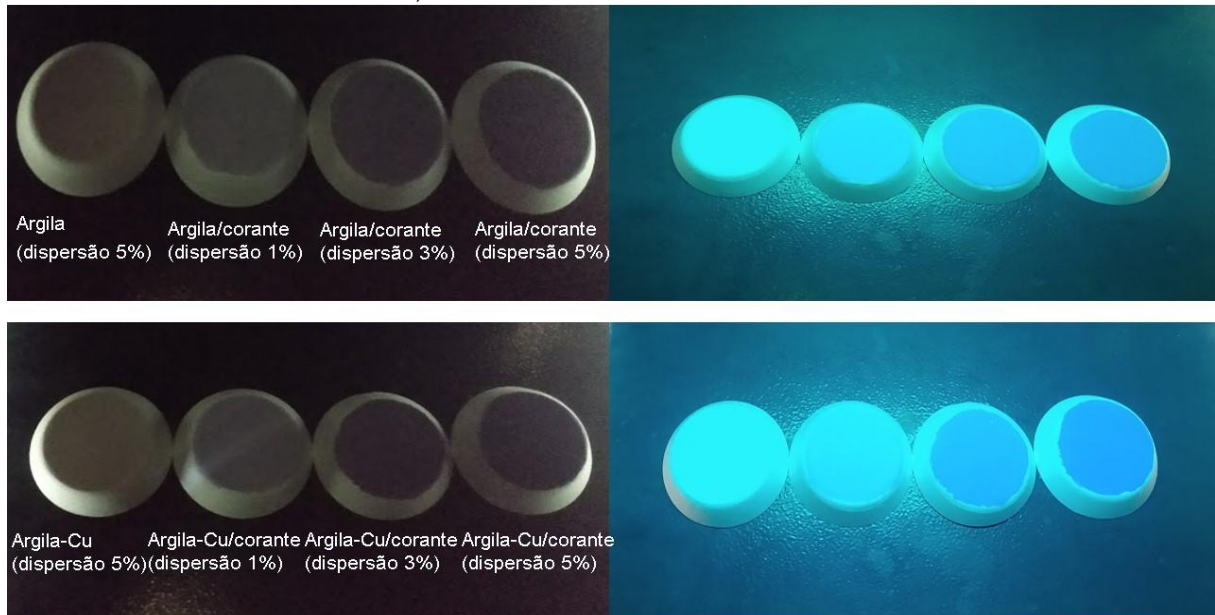
LEGENDA:(a) Staphylococcus aureus.  
(b) Escherichia coli.

## 5.6 Efeito Fluorescente

As amostras argila/corante e argila-Cu/corante apresentaram aparente efeito fluorescente quando expostas à luz ultravioleta ( $\lambda = 254$  nm). O registro fotográfico foi realizado com a lâmpada ligada-desligada, e observa-se um luminosidade característica de

superfícies fluorescentes (Figura 20). Testes mais elaborados e com medidas espectrofluorimétricas ajudariam a determinar o efeito real, seu tempo de duração e comprimento de onda de emissão.

FIGURA 21- IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS AMOSTRAS CONTENDO CORANTE NA PRESENÇA DE LUZ ULTRAVIOLETA, NO MODO LIGADA E DESLIGADA.



FONTE: A autora (2021).

---

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando o procedimento utilizado, verificou-se que o processo de modificação da argila com íons cobre, consiste em uma etapa de simples execução.

Com base nas caracterizações realizadas por DRX, FTIR e MEV é possível afirmar que houve a intercalação do cobre no espaço interlamelar do argilomineral.

Os dados cinéticos adequaram-se melhor ao modelo de Pseudosegunda ordem com valores de correlação de 0,998 para a argila e 0,999 para a argila-Cu.

O estudo isotérmico realizado a 25 °C, revelou que o modelo de Langmuir apresentou os ajustes com fator de  $R^2$  mais próximos a 1. Portanto, aceito como o modelo que melhor descreveu a interação corante/argila, sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada, a partir de um número definido de sítios de interação e que cada um interage com apenas uma molécula. A intercalação propiciou um ligeiro aumento (aproximadamente 10 mgg<sup>-1</sup>) na capacidade adsortiva da argila.

As caracterizações realizadas pós sorção evidenciaram a presença do corante nas lamelas das argilas.

A utilização dos materiais preparados como pigmentos é interessante uma vez que, a argila-Cu apresentou uma coloração esverdeada e nos testes de estabilidade realizados teve variações de coloração abaixo da percepção humana.

Após a sorção do corante, os pigmentos apresentaram coloração violeta característica, nos testes para verificação de estabilidade química a maior variação encontrada foi 3,64 para argila-Cu (5 dias em ambiente alcalino) a qual já seria distinguível aos olhos. No teste de fotoestabilidade ocorreu uma mudança grande na coloração, entretanto, o tempo de exposição foi elevado (simulando aproximadamente 33 anos).

No teste antimicrobiano apenas argila-Cu mostrou maior eficiência contra os microorganismos.

De modo geral, podemos concluir que o processo de intercalação com íons Cu (colorantes) pode ser uma alternativa para produzir pigmentos híbridos inorgânicos de boa estabilidade, além disso, a presença desses íons aumentou a capacidade adsortiva da argila. E, os pigmentos híbridos inorgânico-orgânicos finais não sofrem alteração na coloração devido aos íons Cu da matriz, uma vez que a coordenada  $a^*$  permaneceu positiva, mas de acordo com a quantidade adsorvida pode tornar mais escuro o pigmento final.

---

## REFERÊNCIAS

- BAGCHI, Biswajoy et al. In situ synthesis and Antibacterial activity of copper nanoparticles loaded natural montmorillonite clay based on contact inhibition and ion release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, [S.l.], v.108, p. 358-365, 2013.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G.. Chapter 1 General Introduction: clays, clay minerals, and clay science. **Developments In Clay Science**, [S.L.], p. 1-18, 2006. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s1572-4352\(05\)01001-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1572-4352(05)01001-9)
- BUJDÁK, Juraj. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 34, n. 1-4, p. 58-73, out. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.011>.
- BUVANESWARI, G.; ASWATHY, V.; RAJAKUMARI, R.. Comparison of color and optical absorbance properties of divalent ion substituted Cu and Zn aluminate spinel oxides synthesized by combustion method towards pigment application. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 123, p. 413-419, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.024>.
- ÇELİK, Mehmet Sabri. Electrokinetic Behavior of Clay Surfaces. **Interface Science And Technology**, [S.L.], p. 57-89, 2004. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s1573-4285\(04\)80037-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1573-4285(04)80037-1).
- CHAARI, Islem; MEDHIOUB, Mounir; JAMOSSI, Fakher; HAMZAOU, Ahmed Hichem. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: characterization, adsorption study and activation mechanism. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1223, p. 128944, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>.
- CHERUIYOT, Gilbert K.; WANYONYI, Wycliffe C.; KIPLIMO, Joyce J.; MAINA, Esther N.. Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Scientific African**, [S.L.], v. 5, p. 00116-00127, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>
- DARROW, Margaret M.; GUO, Rui; TRAINOR, Thomas P.. Zeta potential of cation-treated soils and its implication on unfrozen water mobility. **Cold Regions Science And Technology**, [S.L.], v. 173, p. 103029, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coldregions.2020.103029>.
- DIN. DEUTSCHE INSTITUT für NORMUNG. DIN 6174. Farbmetrische Bestimmung von Farbabständen Bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel. Berlin und Köln: Beuth Verlag, 1979.
- DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.51-59, 2014.
- FANG, Qian; HONG, Hanlie; ZHAO, Lulu; KUKOLICH, Stephanie; YIN, Ke; WANG, Chaowen. Visible and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for Investigating Soil

---

Mineralogy: a review. **Journal Of Spectroscopy**, [S.L.], v. 2018, p. 1-14, 2018. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2018/3168974>.

FONTAINE, François; CHRISTIDIS, George E.; YANS, Johan; HOLLANDERS, Sofie; HOFFMAN, Andreas; FAGEL, Nathalie. Characterization and origin of two Fe-rich bentonites from Westerwald (Germany). **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 187, p. 105444, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2020.105444>.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L.. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, [S.L.], v. 60, n. 355, p. 316-322, set. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132014000300002>

GUIDA, Italo Iury de Souza; FALCÃO, Suringo Sousa. Remoção do Corante Textil Violeta Cristal Utilizando Argila Maranhense de Montes Altos Como Adsorvente. **Revista Virtual de Química**, São Luís- MA, v. 10, n. 4, p. 1087-1099, 2018.

HORTA, Marla Karolyne dos Santos. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO POR VIA ÚMIDA**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Nanotecnologia, Engenharia da Nanotecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

JOSE, Sheethu; JOSHY, Deepak; NARENDRANATH, Soumya B.; PERIYAT, Pradeepan. Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [S.L.], v. 194, p. 7-27, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.037>

JIA, Cui; LI, Gen; GUAN, Ming; ZHAO, Jin; ZHENG, Yi; WANG, Guangyao; WEI, Xiangjun; LEI, Yong. A short but glorious porcelain glaze of Early Ming Dynasty: new finding of raw material and colorants in the copper red glaze. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 41, n. 6, p. 3809-3815, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.018>.

KAUFHOLD, S.; HEIN, M.; DOHRMANN, R.; UFER, K.. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 59, p. 29-39, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.12.012>.  
KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. **Manual de Ciências dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 716 p.

KHAORAPAPONG, Nithima; KHUMCHOO, Nuttaporn; OGAWA, Makoto. Preparation of copper oxide in smectites. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 104, p. 238-244, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.038>

KUMAR, C. Ganesh; MONGOLLA, Poornima; BASHA, Anver; JOSEPH, Joveeta; SARMA, V.u.M.; KAMAL, Ahmed. Decolorization and Biotransformation of Triphenylmethane Dye, Methyl Violet, by *Aspergillus* sp. Isolated from Ladakh, India. **Journal Of Microbiology And Biotechnology**, [S.L.], v. 21, n. 3, p. 267-273, 28 mar. 2011. Korean Society for Microbiology and Biotechnology. <http://dx.doi.org/10.4014/jmb.1011.11010>



---

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LÍBANO, Elaine V. D. G.; VISCONTE, Leila L. Y.; PACHECO, Élen B. A. V.. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, [S.L.], v. 22, n. 5, p. 430-435, 18 out. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000063>.

LIMA JUNIOR, Luis Gerson *et al.* Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. **Geochimica Brasiliensis**, Ouro Preto, v. 1, n. 25, p. 7-16, 2016.

LIMA, Luciano C.B.; SILVA, Fabrícia C.; SILVA-FILHO, Edson C.; FONSECA, Maria G.; ZHUANG, Guanzheng; JABER, Maguy. Saponite-anthocyanin derivatives: the role of organoclays in pigment photostability. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 191, p. 105604, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2020.105604>

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 31, n. 1, p. 1-10, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2031\(02\)00065-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2031(02)00065-6).

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luis Reynaldo Ferracciú (Ed.). **Química e Mineralogia do solo: Parte I - Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

MITTAL, Alok; MITTAL, Jyoti; MALVIYA, Arti; KAUR, Dipika; GUPTA, V.K.. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 343, n. 2, p. 463-473, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.060>

MOUJAHID, EI M.; LAHKALE, R.; OUASSIF, H.; BOURAGBA, F.Z.; ELHATIMI, W.. New organic dye/anionic clay hybrid pigments: preparation, optical properties and structural stability. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 162, p. 998-1004, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.021>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (Ufc), 2014. 258 p.

PALMER, Sara J.; REDDY, B. Jagannadha; FROST, Ray L.. Characterisation of red mud by UV–vis–NIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 71, n. 5, p. 1814-1818, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.06.038>.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K.. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. **Holos**, S.L, v. 5, p. 98-106, 2013.

QUEIROGA, Líbia Nayane F. de; FRANÇA, Denise B.; RODRIGUES, Francisco; SANTOS, Ieda M.G.; FONSECA, Maria G.; JABER, Maguy. Functionalized bentonites for dye adsorption: depollution and production of new pigments. **Journal Of Environmental**

---

**Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103333-103343, out. 2019. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103333>

RAFATULLAH, Mohd.; SULAIMAN, Othman; HASHIM, Rokiah; AHMAD, Anees.  
Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 177, n. 1-3, p. 70-80, maio 2010. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.

RAHA, S; IVANOV, I; QUAZI, N; BHATTACHARYA, S. Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 42, n. 00, p. 661-666, 28 jun. 2008. Elsevier BV

REDDY, R. Rama Subba; REDDY, S. Lakshmi; REDDY, G. Siva; REDDY, B.J.. Spectral studies of divalent copper in Antlerite mineral. **Epr In The 21St Century**, [S.L.], p. 589-594, 2002. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-044450973-4/50097-4>.

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Elemento Químico: COBRE. . **Química Nova**, [S.I.], v. 34, n. 3, p.161-162, 2012.

ROSSEL, R.A. Viscarra; MCGLYNN, R.N.; MCBRATNEY, A.B.. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV–vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, [S.L.], v. 137, n. 1-2, p. 70-82, dez. 2006. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.07.004>.

ŞANS, Bala Ekinci; GÜVEN, Onur; ESENLİ, Fahri; ÇELİK, Mehmet S.. Contribution of cations and layer charges in the smectite structure on zeta potential of Ca-bentonites. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 143, p. 415-421, jul. 2017. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.016>.

SANTOS, C.P.F dos *et al.* Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, [S.L.], v. 48, p. 178-182, 2002

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C.. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**,, S.L, v. 32, p. 26-35, 2008.

TIAN, Guangyan; WANG, Wenbo; MU, Bin; WANG, Qin; WANG, Aiqin. Cost-efficient, vivid and stable red hybrid pigments derived from naturally available sepiolite and halloysite. **Ceramics International**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 1862-1869, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.145>

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, [S.I.], v. 32, n. 3, p.809-817, 2009.

THENG, B.K.G.. The Clay Minerals. **Developments In Clay Science**, [S.L.], p. 3-45, 2012. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-53354-8.00001-3>

TRIGUEIRO, Pollyana; PEREIRA, Francisco A.R.; GUILLERMIN, David; RIGAUD, Baptiste; BALME, Sebastien; JANOT, Jean-Marc; SANTOS, Ieda M.G. dos; FONSECA, Maria G.; WALTER, Philippe; JABER, Maguy. When anthraquinone dyes meet pillared

---

montmorillonite: stability or fading upon exposure to light?. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 159, p. 384-394, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.046>.

VYBOISHCHIK, Alexander; POPOV, Mikhail. Production of deep-coloured pigments from non-ferrous raw materials. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 38, p. 1560-1563, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.150>

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 390, p. 122156, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

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

ZANONI, Maria V Boldrin, YAMANAKA, Hideko. CORANTES: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE DETECÇÃO E TRATAMENTO. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

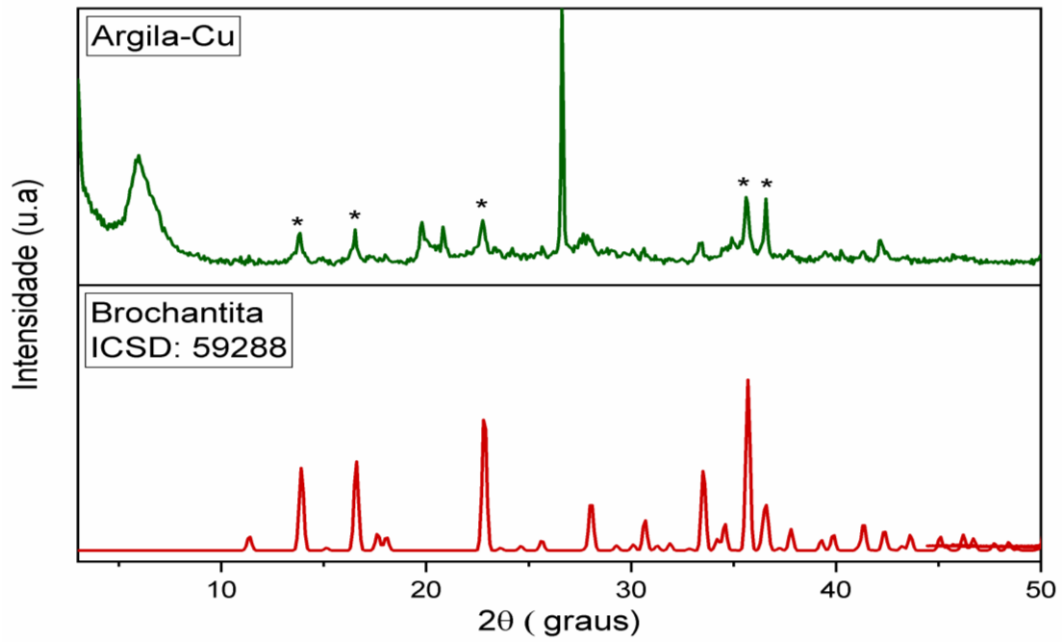
ZHANG, Yujie; ZHANG, Junping; WANG, Aiqin. Facile preparation of stable palygorskite/methyl violet@SiO<sub>2</sub> "Maya Violet" pigment. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 457, p. 254-263, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.030>.

ZHOU, Y; XIA, M; YE, Y; HU, C. Antimicrobial ability of Cu-montmorillonite. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 27, n. 3-4, p. 215-218, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2004.06.002>.

ZHUANG, Guanzheng; JABER, Maguy; RODRIGUES, Francisco; RIGAUD, Baptiste; WALTER, Philippe; ZHANG, Zepeng. A new durable pigment with hydrophobic surface based on natural nanotubes and indigo: interactions and stability. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 552, p. 204-217, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.072>.

ZHUANG, Guanzheng; RODRIGUES, Francisco; ZHANG, Zepeng; FONSECA, Maria Gardennia; WALTER, Philippe; JABER, Maguy. Dressing protective clothing: stabilizing alizarin/halloysite hybrid pigment and beyond. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 166, p. 32-41, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.006>.

ANEXO – I



Difratograma da argila-Cu, atribuição da presença da fase brochantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ )