



## CATALISADORES BASEADOS EM $\beta$ -FeOOH E NbO<sub>2</sub>OH NANOESTRUTURADOS NA ARGILA VERMICULITA

L. M. B. Batista<sup>1</sup>; J. L. F. Oliveira<sup>1</sup>; A. P. M.A. Guedes<sup>1</sup>; A. S. Araújo<sup>1</sup>; L. Di Souza<sup>2</sup>

1- Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Campus Universitário Lagoa Nova, 000 – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil  
Telefone: (84) 3215-3883 – E-mail: [luana\\_ufrn@hotmail.com](mailto:luana_ufrn@hotmail.com)

2- Departamento de Química – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte,  
Campus central, Av. prof. Antônio Campos SN, Costa e Silva, CEP:59620-000,  
Mossoró, RN- Brasil, Telefone: (84) 33152241- E-mail: [souzaluizdi@gmail.com](mailto:souzaluizdi@gmail.com)

**RESUMO:** A vermiculita natural foi modificada com oxihidróxido de ferro e nióbio ( $\beta$ -FeOOH e NbO<sub>2</sub>OH). As caracterizações por análise termogravimétrica, difratometria de raios-X e infravermelho por transformada de Fourier mostram o sucesso da modificação. A preparação de materiais nanoestruturados via modificação argilas naturais vem sendo estudada para aplicação na adsorção e catálise de diversos poluentes orgânicos. Os corantes são uma classe de materiais que estão inclusos entre os contaminantes gerados por diversos ramos industriais. A reação de oxidação com o azul de metileno (AM) foi selecionada para avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados. Neste trabalho, foram realizados testes de adsorção e oxidação do AM, com a vermiculita natural e com os materiais nanoestruturados como adsorventes e catalisadores. As isotermas de tempo foram realizadas até 60 minutos e foram acompanhadas por espectroscopia de UV-Vis para monitorar a cinética de remoção de cor AM. Os resultados demonstram que a vermiculita natural apresentou maior potencial para adsorção e os materiais nanoestruturados apresentaram melhor poder oxidante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Azul de metileno; adsorção; oxidação; vermiculita; oxihidróxido.

**ABSTRACT:** The natural vermiculite was modified with niobium and iron oxyhydroxide ( $\beta$ -FeOOH and NbO<sub>2</sub>OH). The characterization by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and Fourier transform infrared showed the successful modification. The preparation of nanostructured materials by modification of clays has been studied for application in adsorption and catalysis of various organic pollutants. The dyes are a class of materials which are included among the contaminants generated by various industrial fields. The oxidation of methylene blue dye (MB) was selected to evaluate the catalytic activity of the synthesized materials. In this study the adsorption and oxidation of the MB with the unmodified vermiculite and with the catalysts and adsorbents nanostructured materials were performed. The isotherms were performed of time up to 60 minutes and followed by UV-Vis spectroscopy to monitor the kinetics of color removal MB. The results demonstrate that natural vermiculite showed greater potential for adsorption and nanostructured materials showed better oxidizing power.

**KEYWORDS:** methylene blue; adsorption; oxidation; vermiculite; oxyhydroxide.

### 1. INTRODUÇÃO.

Mesmo existindo diversos adsorventes e/ou catalisadores sendo aplicados hoje em dia (carvão ativado, os silicatos, MCM-41 e SBA-15 (HASSAN et al., 2014). As argilas naturais estão

em evidencia como adsorventes sustentáveis, por serem encontrados em abundância na crosta terrestre, apresentarem alta capacidade de troca catiônica, sendo materiais de baixo valor comercial e possuem preferência para adsorver poluentes específicos (ZHANG et al., 2013). Por outro lado,



materiais com propriedades oxidativas como o oxihidróxido de nióbio e/ou ferro estão sendo estudado (CHAGAS et al., 2013; VILLALBA, 2009). Segundo Durães (2013) o oxihidróxido de nióbio é um sólido branco, estável no ar, insolúvel em água e com elevada acidez, principalmente, na sua forma hidratada, conhecida como ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Existem muitos métodos que podem ser empregados para a oxidação de corantes e poluentes, mas nos últimos anos os Processos Oxidativos Avançados (POAs), veem apresentando oxidação de alta eficiência, mas com baixa seletividade na sua maioria. Os POAs segundo Tarr (2003) se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ).

O processo Fenton envolve a reação do Fe (II) com peróxido de hidrogênio, dando origem a radicais hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ), como mostrado na equação 1. Estes radicais são responsáveis pela oxidação de matéria orgânica, como os corantes (LEE e YOON, 2004; NOGUEIRA et al., 2007).



Em virtude de alguns materiais terem atividades adsorptivas, mas não oxidativas, estão sendo estudados métodos que juntem essas duas propriedades a fim de desenvolver um bom material para remover poluentes do ecossistema. Por isso, materiais mistos têm sido preparados com o objetivo de suprir esta necessidade.

Muito utilizado na indústria alimentícia e têxtil por ser um material de fácil aplicabilidade, o azul de metileno (AM) é um corante catiônico ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ ) que vem gerando efluentes industriais coloridos, que são descartados como resíduo para o meio ambiente, causando perigo de bioacumulação (CONTRERAS, 2012; AUTA, 2014; HASSAN et al., 2014).

Devido a isto, meios para retirar corantes do meio ambiente estão sendo pesquisados nos últimos anos, como por exemplos: degradação biológica, oxidação química, adsorção, floculação e coagulação, extração por solvente e osmose reversa (WANG, 2006; FIL, 2012; GUPTA, 2014). Porém, a adsorção e a oxidação química vêm se destacando, o primeiro por ser de fácil execução, baixo custo e produzir um efluente de melhor

qualidade, o segundo, por apresentar maior eficácia no rendimento de remoção de poluentes. Embora mais eficiente a oxidação pode produzir substâncias indesejáveis no término do processo.

Segundo Jin (2012) a adsorção apresenta um papel importante para a alta eficiência de um catalisador na eliminação do AM e a forte capacidade de adsorção pode ser combinada com atividade catalítica para se conseguir sua remoção rápida.

Assim, o objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar catalisadores baseados em  $\beta\text{-FeOOH}$  e  $\text{NbO}_2\text{OH}$  nanoestruturados suportados em argila vermiculita e testar suas eficiências na adsorção e oxidação do corante azul de metileno.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS.

### 2.1. Preparação dos Materiais

**2.1.1. Argila Vermiculita ( $V_0$ ):** A argila utilizada foi proveniente da cidade de Santa Luzia-PB. Primeiramente realizou-se a remoção da matéria orgânica contida na mesma. Em seguida, a argila foi colocada numa solução de  $\text{NaCl}$  – 1mol/L durante 72 h sob agitação constante a  $40^\circ\text{C}$ , esta operação foi repetida por cinco vezes, de forma que o sólido obtido apresentasse uma quantidade elevada de íons sódio no espaço interlamelar (ALVES, 2009). O sólido obtido foi lavado com água destilada e seco  $100^\circ\text{C}$  por 24h. A simbologia  $V_0$  foi usada para designar a vermiculita sódica.

**2.1.4. Material Misto ( $V_0/\text{NbO}_2\text{OH}$ ):** Este material foi preparado pelo método de precipitação-deposição. Inicialmente adicionou-se 100mL da solução do sal precursor  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 0,26mol/L a 2g de argila vermiculita e essa mistura foi deixada em agitação constante até a temperatura atingir a  $65^\circ\text{C}$ . Em seguida, foi adicionado lentamente 50 mL de  $\text{NaOH}$ -1mol/L para precipitação do  $\text{NbO}_2\text{OH}$  (CHAGAS et al., 2013). A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{sal}]$  foi de 1,92. Essa mistura foi agitada e aquecida a  $65^\circ\text{C}$  durante 72h para melhor homogeneização. Depois de preparado o sólido foi deixado em repouso por 24h e o precipitado foi lavado com água destilada por decantação e seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24h.

**2.1.5. Material Misto ( $V_0/\beta\text{-FeOOH}$ ):** Inicialmente adicionou-se 100ml de uma solução



$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -0,1mol/L a 2g de argila vermiculita, essa mistura foi deixada em agitação constante por 4h. Em seguida, a mesma foi colocada em uma estufa a 70°C por 48 h. O sólido obtido foi lavado por decantação com água destilada até pH=5 e seco em estufa a 100°C por 24h (VILLALBA et al., 2010).

Depois de preparados, os materiais foram caracterizados por Difratometria de raios X-DRX, análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.

### 2.3. Estudo de Adsorção e Oxidação.

Os ensaios de adsorção e oxidação do corante azul de metileno (AM) foram realizados de modo estático a uma temperatura de 25 °C, utilizando 10 mL de uma solução do corante (120mg/L) e 10mg de adsorvente ou catalisador. Para o teste de oxidação foi adicionado 0,5mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ -30%. Para os dois estudos, o tempo de contato foi variado em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. O espectrômetro UV-Vis foi utilizado para acompanhar a cinética de remoção de cor do corante AM utilizando  $\lambda_{\text{máx}}=665\text{nm}$ . E a partir da Equação 1, calculou-se a porcentagem de remoção de cor do corante.

$$\% R_{AM} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad \text{Equação 1.}$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

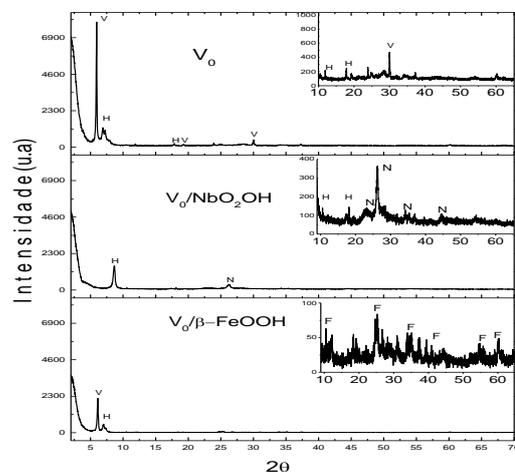
### 4.1. Difratometria raios-X (DRX).

Os difratogramas de raios-x mostrados na Figura 1 são referentes à argila vermiculita sódica e aos materiais mistos argila/oxihidróxido Fe e/ou Nb. Os mesmos foram interpretados por comparação com as fichas catalográficas dos minerais presentes no software (MATCH 2.0).

No difratograma da argila vermiculita nota-se a presença de um mineral interstratificado classificado como hidrobiotita ( $2\theta = 7,1^\circ; 11^\circ, 18^\circ; 26,6$ ). Ortega (2014) também identificou a presença de hidrobiotita em uma amostra de vermiculita, e constatou que a presença desse material pode ser explicada através da formação da

vermiculita, que advém da retirada de potássio a partir do mineral biotita. Os picos referentes a vermiculita sódica se encontram  $2\theta = 6,0^\circ; 19^\circ,3; 30,0^\circ$ . Sendo a reflexão  $d_{001}$  a principal, característica do empilhamento entre as lamelas da vermiculita que apresentou espaçamento basal 14,83Å.

No difratograma do material misto  $\text{V}_0/\text{NbO}_2\text{OH}$ , não é mais observado o padrão de raios-x característico da vermiculita sódica. O mesmo apresentou o desaparecimento da reflexão ( $d_{001}$ ), o que indicou a delaminação da estrutura lamelar do argilomineral vermiculita. Porém, alguns picos referentes a hidrobiotita ainda são observados ( $2\theta = 8,5^\circ; 11^\circ; 18^\circ$ ) sobrepostos a um padrão com áreas amorfas que é atribuído ao oxihidróxido de nióbio (PEIXOTO et al, 2006). Alguns trabalhos na literatura relatam a delaminação de argila em materiais mistos argila/óxido (BARACH, 2009; CÓTICA, 2011; CHEN et al., 2013), no entanto foram preparados de forma diferente do material apresentado no trabalho.



**Figura 1:** Difratomogramas dos materiais utilizados no trabalho (V-vermiculita; H-hidrobiotita; N-NbO<sub>2</sub>OH; F-β-FeOOH).

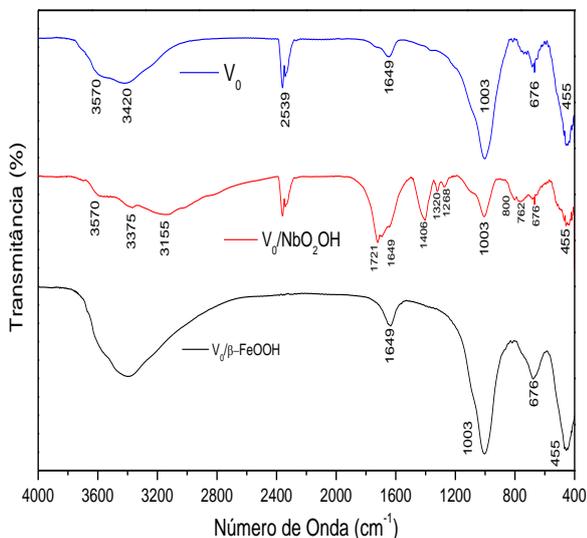
Já no difratograma do material misto  $\text{V}_0/\beta\text{-FeOOH}$  o padrão de difração da vermiculita continua o mesmo, mas apresenta diminuição de intensidade no plano  $d_{001}$  e o aparecimento de reflexões característica do  $\beta\text{-FeOOH}$  como mostra a Figura 1. Provavelmente a reflexão ( $d_{001}$ ) manteve-se aproximadamente na mesma posição devido não ter ocorrido o intercalamento do Fe para o espaço interlamelar da argila, estes resultados apresentam-se coerentes com Villalba



et, al. (2010), onde as reflexões características da argila mantiveram-se com a mesma distância interplanar após a modificação com akaganeíta ( $\beta$ -FeOOH).

## 4.2. Espectroscopia de Absorção do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros da argila vermiculita sódica e dos materiais mistos são mostrados na Figura 2. No espectro da  $V_0$ -100, nota-se bandas largas em  $3570$ - $3420\text{cm}^{-1}$  indicativo de estiramento OH de água adsorvida na superfície do material. A banda  $1003\text{cm}^{-1}$  se refere ao estiramento Si-O dentro do plano, característico da argila vermiculita sódica. Em  $676\text{cm}^{-1}$  existe uma banda que está relacionada ao estiramento vibracional  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ , o que indica a presença do alumínio presente nas camadas tetraédricas do argilomineral. E a banda em  $455\text{cm}^{-1}$  é características dos grupos silanóis ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) presentes na argila (HUO, 2012).



**Figura 2:** Espectros infravermelhos dos materiais utilizados no trabalho.

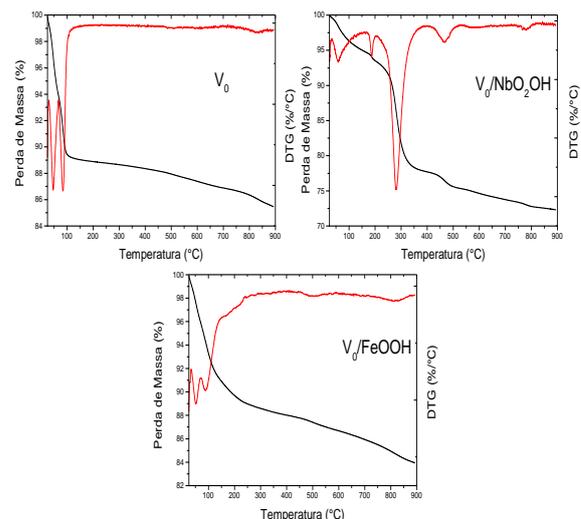
Percebe-se que o espectro do material misto ( $V_0/\text{NbO}_2\text{OH}$ ) apresentou bandas características da argila e do oxi-hidróxido de nióbio. As bandas em  $3570$ - $3375$ - $1649\text{cm}^{-1}$  e  $3155$ - $1721\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento OH da água adsorvida na argila e no óxido de nióbio respectivamente. Segundo Esteves (2008) as bandas em  $1406$  e  $1268\text{cm}^{-1}$  são associadas a impurezas proveniente do sal precursor do nióbio. A banda estreita em  $1320\text{cm}^{-1}$  é atribuída a ligação

do grupo hidroxila ao óxido metálico hidratado. Em  $800$  e  $762\text{cm}^{-1}$  são provenientes do estiramento da ligação  $\text{Nb=O}$  (ESTEVES et al., 2008). Observa-se que após a modificação os estiramentos  $1003$ ,  $676\text{cm}^{-1}$  e  $455\text{cm}^{-1}$  característicos da argila vermiculita continuaram presentes só que em menores intensidades.

Com relação ao material misto  $V_0/\beta\text{-FeOOH}$ , o espectro não teve mudanças comparado com o da vermiculita sódica, provavelmente devido à pouca quantidade de material formado, mas a sua formação foi confirmada por suas reflexões características terem aparecido no difratograma DRX.

## 4.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 3 mostra as curvas TG/DTG da vermiculita natural e ativadas. Essa análise foi realizada com intuito de conhecer a estabilidade térmica dos materiais. A curva termogravimétrica da vermiculita sódica ( $V_0$ ) apresenta duas perdas de massas equivalentes a  $10,1\%$ , na faixa de  $32,4$  –  $154,2^\circ\text{C}$ , referente a moléculas de água adsorvida fisicamente na superfície do material e de água encontrada no espaço interlamelar.



**Figura 3:** Curvas TG/DTG dos materiais em estudo.

Diferentemente da curva termogravimétrica da argila vermiculita, o material misto  $V_0/\text{NbO}_2\text{OH}$  apresentou cinco perdas de massa na faixa de  $34,7$ - $900^\circ\text{C}$ . A primeira e a segunda perda são referentes à água presente na superfície do material e ligada



quimicamente que corresponde a 4,6% e 1,25% respectivamente. Percebe-se que a perda referente a água interlamelar da argila natural não aparece mais, isso pode ser justificável pela delaminação que ocorreu na mesma, fazendo com que o material tenha apenas água adsorvida sobre superfície. A partir de 206 °C inicia-se a terceira perda referente a desidroxilação das hidroxilas estruturais ligadas ao metal, características do oxihidróxido de nióbio, o que corresponde a 15,7% em massa (CHAGAS et al., 2013). A quarta perda vai de 400-518°C é referente a material orgânica residual do precursor do nióbio (2,3%) (BARROS, 2008), o que justifica o aparecimento de bandas características do sal de nióbio no espectro de infravermelho. E a quinta perda corresponde a 0,6% em massa e está na faixa de 756-815°C, refere-se a desidroxilação da argila vermiculita sódica, esta perda de massa não aparece na curva TG/DTG da vermiculita, mostrando que a modificação com NbO<sub>2</sub>OH fez com que a desidroxilação da mesma acontecesse em temperaturas abaixo de 900°C. A partir disto pode-se afirmar que a estabilidade térmica desse material misto só vai até 206°C.

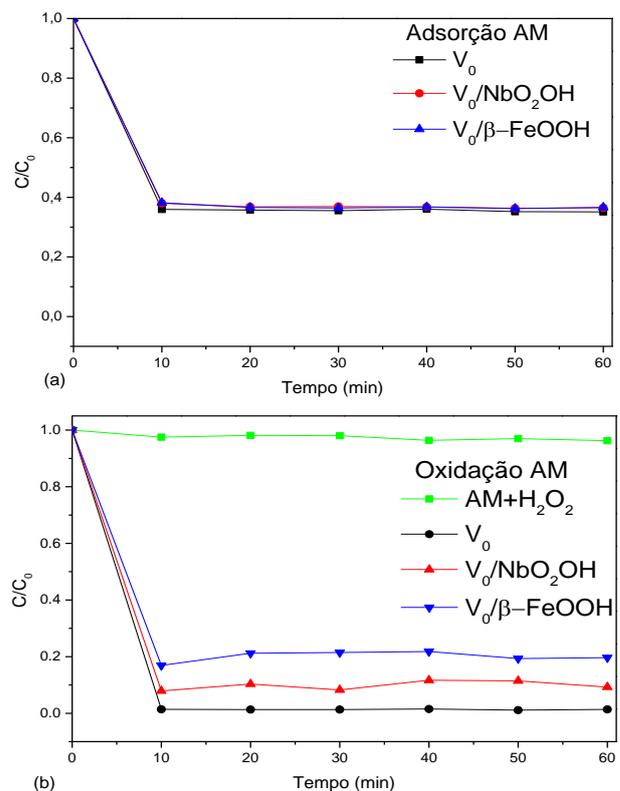
A curva termogravimétrica do material misto V<sub>0</sub>/β-FeOOH mostrou um perfil semelhante ao da curva TG/DTG da vermiculita sódica no entanto com diminuição da perda de massa referente a quantidade de água adsorvida e interlamelar do argilomineral. Estes resultados estão coerentes com os apresentados nos difratogramas, que mostram a permanência da reflexão (001) da argila, ocorrendo dois eventos de perda de água para o material misto. Em temperaturas superiores não ocorre mais perdas significativas referente ao β-FeOOH, provavelmente pela baixa quantidade formada durante a síntese, visto que o método hidrotérmico utilizado possui baixo rendimento para o sólido em questão, aproximadamente 27% (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

#### 4.4. Estudo Adsorção e Oxidação

O efeito da adsorção e oxidação do AM utilizando a argila sódica e os materiais mistos sintetizados são mostrados na Figura 4. Com base nos gráficos da Figura 4a e 4b, pode ser notado que o equilíbrio de adsorção e oxidação do corante

acontece no tempo de 10 min para todos os materiais.

Observa-se que a adsorção do AM pelo sólido V<sub>0</sub> apresentou um resultado satisfatório chegando a remover 64% do corante, provavelmente em virtude da adsorção do AM ter acontecido em grande parte por causa da sua elevada capacidade de troca iônica (FERREIRA, 2009). E que a sua capacidade de adsorção diminuiu após modificação com NbO<sub>2</sub>OH e FeOOH apresentando respectivamente 47,85% e 46,5% de remoção AM. Esta menor capacidade de adsorção para o sólido V<sub>0</sub>/NbO<sub>2</sub>OH pode estar relacionado com a delaminação que ocorreu na argila vermiculita sódica, o que fez com que a mesma perdesse a sua capacidade de troca catiônica. Já para o V<sub>0</sub>/FeOOH a adsorção foi menor devido o material ter somente se depositado na superfície da argila, dificultando a difusão das moléculas de AM para o espaço interlamelar da mesma, ou seja, dificultando a troca catiônica.



**Figura 4:** Gráficos do efeito da adsorção do AM (a) e oxidação do AM (b).

Observando a Figura 4b, nota-se que a presença do catalisador melhorou a cinética de oxidação do corante, o que é claramente notado comparando o resultado do branco (sem



catalisador) e com os catalisadores, os quais aumentam, significativamente, a oxidação. Porém, a vermiculita ( $V_0$ ) apesar de ter removido 98% de cor do AM, apresentou menor atividade oxidativa em virtude de ter removido mais corante da solução através do processo de adsorção do que os materiais mistos. Entre os materiais mistos, o  $V_0/NbO_2OH$  apresentou melhor atividade catalítica removendo 90,2% do corante, isto pode ter acontecido em virtude do oxihidróxido de nióbio ter melhorado o poder oxidante da argila vermiculita, pois apresenta grupos oxidantes formados na presença do  $H_2O_2$  capazes de serem regenerados in situ (CARVALHO et al., 2009). Já o material  $V_0/FeOOH$  apresentou menor atividade catalítica que o catalisador contendo nióbio removendo 80% do AM, possivelmente isto está associado a quantidade de  $\beta-FeOOH$  formado sobre a superfície, indicada pela baixa intensidade das reflexões correspondentes ao  $\beta-FeOOH$  que comprovam o baixo rendimento da síntese.

## 5. CONCLUSÕES.

A preparação do material misto  $V_0/NbO_2OH$  foi realizada com sucesso, visto que as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho (FT-IR, DRX e TG/DTG) confirmaram a presença tanto da argila quanto do oxihidróxido de nióbio. Já para o sólido  $V_0/\beta-FeOOH$  o difratograma de raios-x foi a única técnica utilizado no trabalho capaz de confirmar a presença  $\beta-FeOOH$  no material misto, isto aconteceu devido a pouca quantidade formada do mesmo em virtude do método de preparação usado. A adsorção do AM teve a vermiculita sódica ( $V_0$ ) como o material mais eficiente para remoção do corante, que diminui após as modificações. Porém, o teste oxidativo apresentou os materiais mistos como melhores oxidantes do AM, sendo o  $V_0/NbO_2OH$  o mais eficiente.

Enfim, os resultados de adsorção e oxidação do AM utilizando os materiais preparados foram satisfatórios e removeram quantidade significativa do azul de metileno presente na solução.

## 6. AGRADECIMENTOS.

UFRN, CAPES, CNPq e FAPERN.

## 6. REFERÊNCIAS.

- ALVES, A.P.M. *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas*. 2009. 122f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa - PB, 2009.
- AUTA, M; HAMMED, B.H. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal, Malaysia*, v.237, p.352-361, 2014.
- BARABACH, M. *Propriedades estruturais e espectroscópicas de óxidos mistos argila/hidróxido de cobalto tratados termicamente*. 2009. 77f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro Oeste-UNICENTRO, Guarapuava-PR, 2009.
- BARROS, I.C.L. et al. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods, *Microporous and Mesoporous Materials*. Brasil, v. 109, p. 485-493, 2008.
- CARVALHO, K. T. G. et al. Nióbia sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: utilização de  $H_2O_2$  e  $O_2$  atmosférico como oxidantes. *Quím. Nova*. Brasil, v.32, p. 1373-1377, 2009.
- CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Appl. Catal. A: Gen. Brazil*, v. 454, p. 88– 92, 2013.
- CHEN, D. et al. Synthesis and characterization of  $TiO_2$  pillared montmorillonites: Application for methylene blue degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*. China, v.409, p. 151–157, 2013.
- CONTRERAS, L.; SEPULVEDA, L.; PALMA, C. Valorization of Agro-industrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of*



*Chemical Engineering*, v. Article ID 679352, p. 9, 2012.

CÓTICA, L.F. et al. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability. *Applied Clay Science*. Brasil. 51, p. 187–191, 2011.

DURÃES, S. et al. Efeito da adição dos oxihidróxido de nióbio na degradação de polipropileno isotático. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013, Florianópolis-SC.

ESTEVES, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catalysis Communications*. Brazil, v. 10, p. 330–332, 2008.

FERREIRA, M. J. D. *Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos*. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2009.

FIL, B.A., OZMETIN, C., KORKMAZ, M. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite. *Bull. Kor. Chem. Soc.* v.33, p. 3184–3190, 2012

GUPTA, V.K. et al. Adsorptional removal of methylene blue by guar gum–cerium (IV) tungstate hybrid cationic exchanger. *Carbohydrate Polymers*, India, v.101, p.684– 691, 2014.

HASSAN, A.F.; ABDEL-MOHSEN, A.M.; FOUHA, M. M.G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*, v. 102, p.192– 198, 2014.

HUO, X. et al. The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology*, China, v. 224, p. 241–246, 2012.

JIN, L.; DAI, B. TiO<sub>2</sub> activation using acid-treated vermiculite as a support: Characteristics and photoreactivity. *Applied Clay Science*.

LEE, C., YOON, J. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sub>3+</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Chemosphere* 56, 923–924, 2004.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., DA SILVA, M.R.A., VILLA, R.D., DE OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quím. Nova*. 30, 400–408, 2007.

PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite. *Applied Clay Science*. México, v. 88–89, p.10–17, 2014.

PEIXOTO, A.L.C.; SILVA, G.L.J.P.; SILVA, M.L.C.P. Effect of temperature on the synthesis of hydrous metallic oxides and adsorption of Ag<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions. *Cerâmica*. v.52, p. 249–254, 2006.

SCHWERTMANN, U., CORNELL, R. M. Iron Oxides in the Laboratory. Ed. 2ª, Wiley-VCH, 2000.

TARR, M.A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 2003.

VILLALBA, J. C.; CONSTANTINO, V. R.L.; ANAISSI, F. J. Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*. Brazil, v. 349, p.49–55, 2010.

WANG, S.B., ZHU, Z.H. Characterization and environmental application an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 136: 946952.

ZHANG, J. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiparous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength. *Applied Clay Science*, China, v. 83–84, p. 137–143, 2013.