



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Tratamento da argila palygorskita pela técnica de plasma e
sua avaliação da capacidade de adsorção**

Mestrando: Heldeney Rodrigues de Sousa.

Orientador: Prof^o Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Co-orientador: Prof^o Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

Teresina, Piauí

2017

Heldeney Rodrigues de Sousa

Tratamento da argila palygorskita pela técnica de plasma e sua avaliação da capacidade de adsorção

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Piauí - UFPI como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof^o Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Co-orientador: Prof^o Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

Teresina, Piauí

2017

Heldeney Rodrigues de Sousa

Tratamento da argila palygorskita pela técnica de plasma e sua avaliação da capacidade de adsorção

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Piauí - UFPI como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Aprovado em: 02/03/2017.

Banca Examinadora



Profº Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Universidade Federal do Piauí

Orientador/Presidente



Profº Dr. José Milton Elias de Matos.

Universidade Federal do Piauí

Membro Interno



Profº Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra.

Instituto Federal do Piauí

Membro externo



Profº Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

Universidade Federal do Piauí

Membro externo

***A minha mãe Maria da Cruz pelo amor incondicional e toda sua
dedicação.***

“Nos momentos de angustia, em que o desespero tenta dominar o homem, é preciso se encher de fé para que a perseverança vença a dor”.

Helder Carcará, Irmão querido (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, proteção, vitórias adquiridas e conhecimentos alcançados para conclusão deste trabalho.

A minha querida mãe Maria da Cruz pela torcida, incentivo e por sempre priorizar a educação de seus filhos.

Ao meu pai Enoque Pereira por se dispor sempre que necessário, atenção e auxílio.

Aos meus Irmãos Helder (*in memoriam*) e Helderizio por todo incentivo e motivação para que eu continuasse trilhando sempre o caminho do conhecimento.

A minha namorada Hilana Veloso por todo o companheirismo, paciência e compreensão demonstrada durante a realização deste trabalho;

Ao Professor Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho pela orientação, apoio durante todo o mestrado, ensinamentos acadêmicos e para a vida, pela confiança e amizade.

Ao Professor Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa pela co-orientação, apoio, amizade, e por toda a contribuição para a execução desta pesquisa.

Ao Professor Dr. Luiz de Sousa Santos Júnior, que possibilitou a realização desse mestrado, pela amizade e consideração.

A Professora Dr^a. Maria Rita de Moraes Chaves Santos pelo incentivo, disponibilidade e amizade adquirida durante todo o mestrado;

Aos professores de graduação e pós-graduação (UESPI/UFPI) do curso de química que contribuíram com minha formação acadêmica;

Ao professor Dr. Bartolomeu Cruz Viana pela amizade e contribuições científicas.

Ao professor Dr. José Milton Elias de Matos por toda ajuda e colaboração ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra pelo apoio e contribuições científicas.

A minha amiga Patrícia Alves de Abreu e Sousa pelos conselhos acadêmicos, cooperação, dedicação, parceria, abdicação de seu tempo e acima de tudo pela amizade desenvolvida durante todo o mestrado;

A minha amiga Maura Celia pelo acolhimento, conselhos, amizade, e pela torcida para que a realização deste trabalho desse certo;

A minha amiga Priscila Brandão pelos momentos vividos juntos durante toda a trajetória do mestrado;

Ao meu amigo Lucinaldo pelas dicas e conhecimentos compartilhados para conclusão deste trabalho;

Ao meu amigos Alan pelos momentos únicos de amizade, descontração e empenho neste mestrado.

Aos meus amigos Rafael e Marcos (FISMAT), que apesar da pouca convivência sempre estavam dispostos a me ajudar.

Aos meus amigos de trabalho e parceiros, Técnicos do LIMAV-UFPI: Elton, Edgar, Luciano e Kelson pela amizade e cumplicidade desenvolvida durante todo esse tempo;

Aos funcionários do LIMAV: Kilson, Alan Jones, João, Raimundo, Carlos e Gisele pela amizade, atenção e disponibilidade em ajudar;

A Todos os alunos, amigos e parceiros do LIMAV: Alan icaro, Marcos Pereira, Marcos Vinícius, Matheus, Francisco, Francisca, Lucinaldo, Patrícia, Priscila, Maura Celia, Rogerio, Rejane, Marcel, Fernando, Luciano, Fabrícia, Elton, Joelma e Valdivânia, por toda a convivência e conhecimentos compartilhados;

Ao Laboratório FisMat por disponibilizar sempre que necessário sua estrutura e equipamento para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos aqueles que contribuíram direto e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	viii
Resumo	x
Abstract	xi
1.0 Introdução	1
1.1 Argilominerais	1
1.2 Filossilicatos	3
1.3 Palygorskita	4
1.3.1. Origem	4
1.3.2 Estrutura	5
1.3.3 Modificação da Palygorskita	8
1.3.4 Aplicação da Palygorskita	10
1.4 Doxazosina	12
1.4.1 Aplicação da Doxazosina	13
1.5 Corante azul de metileno	15
2.0 Objetivos	17
2.1 Objetivos Geral	17
2.2 Objetivos Especifico	17
3.0 Metodologia	18
3.1 Palygorskita	18
3.2 Purificação da Palygorskita	18
3.3 Fármaco Doxazosina	18
3.4 Purificação do Fármaco Doxazosina	19
3.5 Corante Azul de metileno	19

3.6 Modificação por Plasma	19
3.7 Técnicas de Caracterização	21
3.7.1 Difração de Raios X (DRX)	21
3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
3.7.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	21
3.7.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	21
3.7.5 Análise Superficial por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	22
3.7.6. Análise Termogravimétrica (TG e DTG)	22
3.7.7 Espectrometria na região do ultravioleta-visível	22
3.8 Estudo de adsorção do fármaco Doxasozina	22
3.8.1 Dose do adsorvente	22
3.8.2 Estudo do pH	23
3.8.3 Estudo Cinético	23
3.8.4 Isotermas de Adsorção	23
3.9 Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno	24
3.9.1 Dose do adsorvente	24
3.9.2 Estudo do pH	24
3.9.3 Estudo Cinético	24
3.9.4 Isotermas de Adsorção	25
4.0 Resultados e Discussão	26
4.1 Difração de Raios X (DRX)	26
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4.3 Análise Elementar Superficial por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	30
4.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-	31

TF)	
4.5 Técnica de Análise de Área Superficial por Adsorção e Adsorção de Nitrogênio	34
4.6 Análise Termogravimétrica TG e DTG	35
4.7 Estudo de Adsorção do fármaco Doxazosina	38
4.7.1 Influência da Dose do Adsorvente	38
4.7.2 Influência do pH	40
4.7.3 Estudo cinético da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do fármaco doxazosina	42
4.7.4 Isotermas de adsorção da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H para a adsorção do fármaco doxazosina	47
4.8 Estudo de adsorção da palygorskita natural e tratada com plasma na sorção do corante Azul de Metileno	49
4.8.1 Estudo da dosagem na adsorção do corante Azul de metileno	51
4.8.2 Estudo do pH na adsorção do corante Azul de metileno pelas matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	53
4.8.3 Estudo cinético da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do corante azul de metileno	58
4.8.4 Isotermas de adsorção da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H para a adsorção do corante azul de metileno	63
5.0 Conclusão	70
Referencias	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Mapa ilustrativo da localização do município de Guadalupe-PI	4
Figura 02 - Estrutura microscópica obtida por MEV da Palygorskita	5
Figura 03 - Estrutura esquemática da palygorskita, com detalhes da seção transversal, criada através do software MERCURY	6
Figura 04 - Representação esquemática dos canais da Palygorskita	7
Figura 05 - Estrutura química do fármaco doxazosina	12
Figura 06 - Estrutura molecular do corante azul de metileno	16
Figura 07 - Confeção de pastilhas de palygorskita, (a) Imagem ampliada (b) imagem aproximada	20
Figura 08 - Difratoograma da PLA-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	26
Figura 09 - Difratoograma do deslocamento dos picos das palygorskita expostas ao plasma. (a) Difratoograma do primeiro pico característico palygorskita. (b) Deslocamento do pico aproximado	27
Figura 10 - Micrografia da PAL-N e Histograma do tamanho das partículas da imagem	28
Figura 11 - Micrografia da PAL-2H e Histograma do tamanho das partículas da imagem	28
Figura 12 - Micrografia da PAL-4H e Histograma do tamanho das partículas da imagem	29
Figura 13 - Micrografia da PAL-6H e Histograma do tamanho das partículas da imagem	29
Figura 14 - Análise Elemental Superficial por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da PAL- N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	31
Figura 15 - Espectros de Infravermelho por Transmissão da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	32
Figura 16 - Curvas TG Palygorskita natural e exposta ao plasma por 2, 4 e 6 horas	36
Figura 17 - Curvas DTG Palygorskita natural e exposta ao plasma por 2, 4 e 6 horas	36
Figura 18 - Efeito da massa na adsorção de doxazosina PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	39
Figura 19 - Efeito do pH na adsorção de doxazosina na PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	40

Figura 20 - Estrutura química do fármaco doxazosina predominante de acordo com a variação de pH	41
Figura 21 - Influência do tempo de contato na adsorção da doxazosina na PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	42
Figura 22 - Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção da doxazosina através das matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	44
Figura 23 - Ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção da doxazosina através das matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	44
Figura 24 - Ajuste linear para o modelo de difusão intrapartícula para a adsorção da doxazosina através das matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	45
Figura 25 - Isotermas das amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do fármaco doxazosina	48
Figura 26 - Linearização dos dados de adsorção das amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do fármaco doxazosina para o modelo de Langmuir	49
Figura 27 - Linearização dos dados de adsorção das amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do fármaco doxazosina para o modelo de Freundlich	49
Figura 28- Efeito da dosagem na adsorção do corante azul de metileno utilizando os adsorventes palygorskita natural e tratada com a técnica de plasma por 2, 4 e 6 horas	52
Figura 29 - Efeito do pH na adsorção da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	54
Figura 30 - Estrutura química do corante azul de metileno predominante em variação de pH	55
Figura 31 - Capacidade de adsorção em função do tempo para as amostras de PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	58
Figura 32 - Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção do azul de metileno através das matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	59
Figura 33 - Ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção do azul de metileno através das matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	60
Figura 34 - Ajuste linear para o modelo de difusão intrapartícula para a adsorção do azul de metileno através das matrizes PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	60

Figura 35 - Isotermas das amostras PLA-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do corante azul de metileno.	64
Figura 36 - Linearização dos dados de adsorção das amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do corante azul de metileno para o modelo de Langmuir.	65
Figura 37 - Linearização dos dados de adsorção das amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H na adsorção do corante azul de metileno para o modelo de Freundlich	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Bandas de vibrações no infravermelho da Palygorskita.	31
Tabela 02 - Resultados da Análise de Área Superficial por Adsorção e Adsorção de Nitrogênio	33
Tabela 03 - Demonstrativo dos eventos térmicos da palygorskita natural e exposta ao plasma por 2, 4 e 6 horas.	34
Tabela 04 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos para adsorção da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	36
Tabela 05 – Coeficientes de correlação linear para os modelos de Langmuir e Freundlich para as amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H.	45
Tabela 06 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos para adsorção da PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	60
Tabela 07 – Comparação dos valores da capacidade de adsorção calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e obtidos experimentalmente na adsorção do corante azul de metileno	61
Tabela 08 – Coeficientes de correlação linear para os modelos de Langmuir e Freundlich para as amostras PAL-N, PAL-2H, PAL-4H e PAL-6H	65
Tabela 09 – Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno.	66
Tabela 10 – Valores do parâmetro $1/n$ obtidos do ajuste matemático dos dados ao modelo de Langmuir	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DRX	Difração de Raios- X
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
BET	Brunauer, Emmett e Taller
UV/VIS	Espectroscopia de absorção na região do UV/VIS
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAL-N	Argila Palygorskita Natural
PAL-2H	Argila Palygorskita exposta a técnica de plasma por 2 horas
PAL-4H	Argila Palygorskita exposta a técnica de plasma por 4 horas
PAL-6H	Argila Palygorskita exposta a técnica de plasma por 6 horas
MPB	Hiperplasia Prostático Benigna
DOXA	Fármaco doxazosina
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X
pH	Potencial de hidrogênio
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada da Análise termogravimétrica
%	Porcentagem
Km	Quilometro
nm	Nanômetro
m	Metro
µm	Micrometro
g	Grama
°C	Graus Celsius
mL	Mililitro
L	Litro
Cm	Centímetro

C_0	Concentração inicial
C_t	Concentração no tempo
V	Volume
q	Capacidade de adsorção
K_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
K_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
C	Constante relacionada com a resistência à difusão

Tratamento da argila palygorskita pela técnica de plasma e sua avaliação da capacidade de adsorção

*Heldeney Rodrigues de Sousa^{*1}; Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa²;
Edson Cavalcanti da Silva Filho²*

¹Programa de Pós-Graduação em Química

²Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil.

*dine.17@hotmail.com

Resumo

A palygorskita é um argilomineral com morfologia fibrosa, que possui estrutura em canal aberto, sendo formada por cristais alongados com camadas do tipo 2:1, duplamente compostos por tetraedros de óxido de silício e uma camada central de octaedro de magnésio, alumínio ou ferro ligado a oxigênio. A literatura reporta métodos de modificação da palygorskita, sendo os mais utilizados o tratamento térmico e químico. Nas últimas décadas, o tratamento com plasma é descrito como método inovador para a modificação de materiais. Neste estudo, a técnica do plasma foi aplicada para ativar a superfície da palygorskita, a fim de avaliar a influência do tempo de exposição ao plasma na capacidade de adsorção para o fármaco doxazosina e para o corante azul de metileno. A metodologia do trabalho considerou a influência da atmosfera da técnica de plasma nos intervalos de 2, 4 e 6 horas. Os resultados comprovaram que a técnica de plasma provocou defeitos na rede cristalina da palygorskita, modificando suas microestruturas, alterando, portanto, sua área superficial e volume dos poros, assim como, a retirada das moléculas de águas coordenadas e zeolíticas presentes em sua estrutura. Quando realizado o estudo de adsorção, observou-se a capacidade de adsorção do fármaco doxazosina não foi alterada pelas amostras ativadas pelo plasma, no entanto, para o corante azul de metileno pode se observar um aumento de 116% da capacidade de adsorção das amostras ativadas em comparação com a palygorskita natural.

Palavras-chave: Argila; Plasma; Adsorção; Fármaco; Corante.

Treatment of the palygorskite clay by the plasma technique and its evaluation of the adsorption capacity

*Heldeney Rodrigues de Sousa^{*1}; Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa²;
Edson Cavalcanti da Silva Filho²*

¹Programa de Pós-Graduação em Química

²Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil.

*dine.17@hotmail.com

Abstract

Palygorskite is a fibrous morphology with an open channel structure. It is formed by elongated crystals with layers of the type 2:1, doubly composed of silicon oxide tetrahedra and a central layer of magnesium, aluminum or iron bound octahedron to oxygen. The literature reports methods of modification of palygorskite, being the most used the thermal and chemical treatment. In recent decades, plasma treatment has been described as an innovative method for modifying materials. In recent decades, plasma treatment has been described as an innovative method for modifying materials. In this study, the plasma technique was applied to activate the surface of palygorskite in order to evaluate the influence of the time of exposure to plasma on the adsorption capacity for the drug doxazosin and for the methylene blue dye. The work methodology considered the influence of the atmosphere of the plasma technique in the intervals of 2, 4 and 6 hours. The results showed that the plasma technique caused defects in the crystalline network of palygorskite, modifying its microstructures, thus altering its surface area and pore volume, as well as the removal of coordinated and zeolitic water molecules present in its structure. When the adsorption study was carried out, the adsorption capacity of the doxazosin drug was not altered by the activated plasma samples; however, for the methylene blue dye, a 116% increase in the adsorption capacity of the activated samples Compared to the natural palygorskite.

Key-words: Clay; Plasma; Adsorption; Drug; Dye.

1.0 Introdução

1.1 Argilominerais

Define-se como mineral um elemento ou composto químico inorgânico que é normalmente cristalino formado através de processos geológicos. Um mineral tem composição química e propriedades cristalográficas bem definidas. Rocha, por sua vez, define-se como sendo um agregado de cristais de um ou mais minerais. Segundo a “*International Mineralogical Association*” – IMA, o nome de um mineral deve apresentar terminação “ita” e a denominação de uma rocha deve apresentar sufixo “ito” (COELHO, et al. 2007).

Argilominerais, puros ou após modificação, são reconhecidos como os materiais do século XXI, pois estes são abundantes, baratos e quando relacionados à questão ambiental, sua fonte pode ser considerada reutilizável (MAISANABA, et al. 2015). O termo “argila” é aplicado aos materiais que apresentam tamanho de partícula inferior a 2 μm , no qual, possuem família de minerais com composição química semelhantes e características estruturais de cristal (UDDIN, 2017).

Grim (1968) foi o primeiro pesquisador que propôs a classificação de argilominerais, sendo a base para definir a nomenclatura e as diferenças entre os vários tipos de argila (UDDIN, 2017).

Melo, et al. (2011) ao mencionar Grim (1968) sugere não ser possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades e que geralmente os fatores que controlam as propriedades de uma argila são: a composição mineralógica dos argilominerais, a distribuição granulométrica das partículas, a capacidade de troca catiônica, a natureza e teor de componentes orgânicos.

A classificação dos diferentes tipos de argilominerais também é realizada com base nas semelhanças em composição química e estrutura cristalina. Classificam-se em dois tipos as argilas lamelares, conforme a estrutura, sendo estas: estrutura 1:1 e estrutura 2:1. A organização das lâminas tetraédricas e octaédricas formam empilhamento de camadas de várias formas, originando as estruturas. As relações 1:1 e 2:1 são relacionadas ao número de camadas de cátions em coordenação tetraédrica em relação ao número de camadas de cátions em coordenação octaédrica. Nas estruturas 1:1 estão os grupos: da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: da palygorskita

(conhecida também por atapulgita), sepiolita, cloritas, micas, do talco-pirofilita (COELHO, 2007; AGUIAR, 2002).

As propriedades tecnológicas das argilas estão diretamente relacionadas com seu tamanho coloidal (dimensões entre 1nm a 1 μ m), estrutura cristalina, área de superfície específica (RUSMIN, et al. 2016), capacidade de troca catiônica (ZHAOHUI, et al. 2016; TSAI, et al. 2016), características reológicas (LÓPEZ-GALINDO, et al. 2007) e capacidade de adsorção (MOREIRA, et al 2017; LI, et al. 2016).

Antes de serem introduzidas no campo farmacológico (SILVA, et al. 2013) ou cosmético (CARRETERO;POZO, 2010), as argilas eram utilizadas como abrasivos, adsorventes, agentes antiaglomerantes, agentes de revestimento, lubrificantes, dentre outros. Suas propriedades específicas em qualquer formulação dependem tanto das propriedades físicas, tais como, forma e tamanho da partícula, área de superfícies específica, textura e composição química. (CAO, et al. 2016; RUSMIN, et al. 2016; SILVA, et al. 2015; AGUIAR, 2002).

As argilas apresentam elevada capacidade de troca iônica, sendo esta característica fundamental para aplicação na adsorção de corantes, fármacos, gases e outros materiais. Para Zhaohui e colaboradores (2016) e Tsai et al. (2016), os pesquisadores atribuíram a troca iônica como responsável pela adsorção, devido a afinidade entre adsorvente e adsorvato. Para Silva et al. (2016) a argila estudada foi capaz de adsorver o corante industrial Amarelo de Remazol devido a afinidade de cargas. Tian e colaboradores (2016) utilizaram argila modificada para adsorver o fármaco tetraciclina e descrevem que a troca iônica, a formação de pontes de hidrogênio e adsorção nos poros da argila representam o mecanismo principal de interação entre o adsorvente e adsorvato.

Para que as argilas sejam consideradas excelentes materiais com propriedades adsorventes necessitam apresentar as seguintes características como, elevada área de superficial específica (TANG, et al. 2014), estrutura em camadas e alta capacidade de troca de cátions, estabilidade química e mecânica (ZHANG, et al. 2016).

1.2 Filossilicatos

A classe mineral dos silicatos é de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25 % dos minerais conhecidos e quase 40 % dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de suas formações (FONSECA; AIROLDI, 2003).

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (MU; WANG, 2016; FONSECA; AIROLDI, 2003).

Suas durezas e densidades são baixas, conferindo uma certa flexibilidade de movimentos para suas folhas (lamelas), que apresentam uma organização em camadas em que o espaço existente entre os centros de duas lamelas adjacentes é conhecido como espaçamento basal. A distância entre duas lamelas adjacentes é denominada, de cavidade ou espaço interlamelar (KONTA, 2009).

Os filossilicatos são, basicamente, compostos de dois tipos de folhas (lamelas), a octaédrica e a tetraédrica. Cada lamela é composta de planos de átomos auto arranjados uns sobre os outros, um plano de hidroxilas e/ou oxigênios seguido de um plano de alumínio e/ou magnésios ou silícios, e assim por diante, podendo obter folhas 1:1 tetraédrica e octaédrica ou folhas do tipo 2:1 tetraédrica, octaédrica e tetraédrica, (COELHO, et. al 2007)

As variações entre os filossilicatos e as diferenças em suas propriedades físicas e químicas ocorrem devido às várias combinações das folhas tetraédricas e octaédricas e aos efeitos eletrostáticos provenientes de substituições químicas.

1.3 Palygorskita

1.3.1 Origem

O grupo de minerais conhecidos como palygorskita (PAL), tem esse nome em homenagem a localização da sua primeira descoberta na Divisão de Minas Palygorsk da província de Perm, na Rússia em 1861. Posteriormente, em 1935 foi descoberta em Attapulcus, Geórgia (EUA) onde veio a ser chamada de atapulgita, pois o pesquisador acreditava que esse mineral era diferente da palygorskita. No entanto foi provado depois, através de técnicas mais adequadas (Difração de Raios X, Microsonda Eletrônica e Análise Termo Diferencial), que estes minerais dizem respeito a uma mesma espécie (FROST, et al. 2001).

A palygorskita é encontrada geralmente em solos das zonas semiárida e áridas do mundo (NEAMAN;SINGER, 2004). De acordo com Luz & Almeida (2005), o maior produtor são os Estados Unidos com depósitos localizados nos estados da Flórida e Geórgia, seguido do Senegal, Espanha, Austrália e África do Sul.

Os principais depósitos de palygorskita no Brasil estão situados no município de Guadalupe-PI localizado a cerca de 300 Km da capital do Estado, conforme o mapa ilustrativo apresentado na Figura 01, distribuídos por uma área de cerca de 700 km², onde foram realizados vários trabalhos de pesquisa visando o desenvolvimento e aproveitamento deste argilomineral para diferentes usos industriais (OLIVEIRA, et al. 2015; XAVIER, et al. 2012; BALTAR, et al. 2009; LUZ;ALMEIDA, 2005; LUZ, et al. 1988).

Figura 01 – Mapa ilustrativo da localização do município de Guadalupe-PI



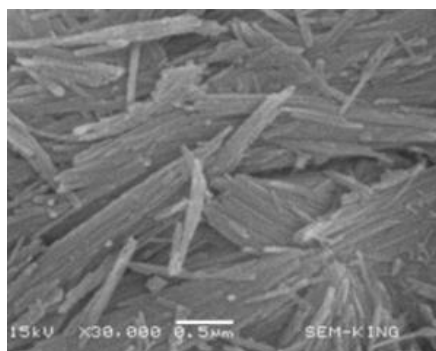
1.3.2 Estrutura

Xavier e colaboradores (2012) descrevem que Bradley (1940) propôs o primeiro padrão estrutural para a palygorskita e sugeriu que o argilomineral possuía a fórmula $[(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4H_2O]$ (CORMA, et al. 1987; GONZALEZ, et al, 1989a; GONZALEZ, et al, 1989b). Esta fórmula revela que a argila contém três formas de água na sua estrutura: (a) coordenada a cátions da folha octaédrica, (b) zeolítica presente nos canais, no qual, interage tanto com a molécula de H_2O coordenada quanto a folha (lamela) tetraédrica e (c) molécula de hidroxila ligada à estrutura do argilomineral no centro da folha (lamela) octaédrica (GIONIS, et al. 2006).

A palygorskita é um argilomineral com morfologia fibrosa, que apresenta uma estrutura em canal aberto, formado por cristais alongados em camada 2:1 com uma dupla camada de tetraedro de silício e uma camada central de octaedro de magnésio, alumínio ou ferro. Este filossilicato possui uma morfologia alongada, com canais abertos sendo um silicato complexo de magnésio (LUZ & ALMEIDA, 2005).

A estrutura microscópica da palygorskita se assemelha a agulhas ou bastonetes com 20 a 70 nm de diâmetro e aproximadamente 1 μm de comprimento possuindo $0,64 \times 0,37 \text{ nm}^2$ de dimensão. A Figura 02 revela a estrutura microscópica da palygorskita.

Figura 02 – Estrutura microscópica obtida por MEV da Palygorskita



Fonte - Adaptado de Peng, et al. 2013.

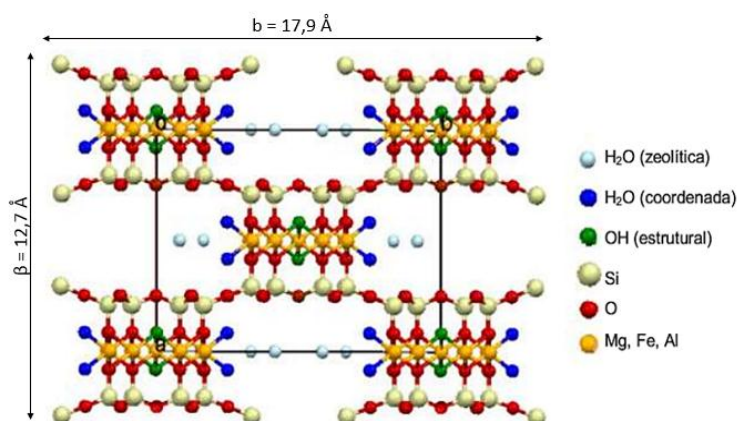
Sua fórmula teórica é $Si_8O_{20}Mg_5(OH)_2.4H_2O$, onde os cátions Si^{4+} e Mg^{2+} estão localizados em posições tetraédricas e octaédricas de cada faixa de átomos. De acordo com Guggenheim & Krekeler (2011) podem ocorrer algumas

substituições isomórficas na estrutura da palygorskita, por exemplo, os cátions de Mg^{2+} ocupam as camadas octaédricas, mas podem ser trocados por cátions de Al^{3+} e Fe^{3+} , ainda é possível identificar alterações nas camadas tetraédricas, onde cátions de Si^{4+} podem ser substituídos por cátions de Al^{3+} (OLIVEIRA, et al. 2013). Neste sentido, a composição e a morfologia dessa argila fibrosa podem alterar de acordo com o local em que está depositada (RUIZ-HITZKY et al. 2013; VILARINHO, 2015).

Isto pode ser observado em relação à palygorskita extraída do depósito localizado em Guadalupe (PI -BRASIL), a qual possui maior proporção de óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 em comparação com outros óxidos tendo como fórmula geral

$(Si_{7,89}Al_{0,11})(Mg_{1,81}Al_{1,93}Fe_{0,14}Ti_{0,25}Mn_{0,041}Cu_{0,0059}Zn_{0,005})(K_{0,046})O_{20}(OH)_2(OH_2).4H_2O$ (RUIZ-HITZKY et al. 2013.; VILARINHO, 2015). A Figura 03 representa esquematicamente a estrutura da palygorskita.

Figura 03 - Estrutura esquemática da palygorskita



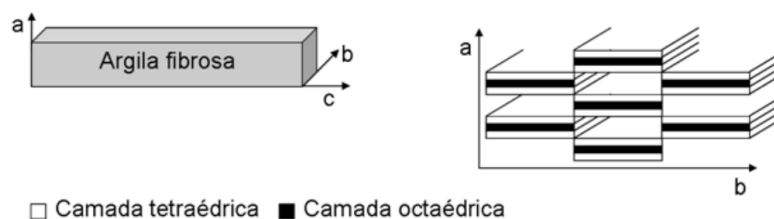
Fonte: Adaptado de Galan, 1996; Chen, et al. 2011; Vilarinho, 2015.

De acordo com a Figura 03 é possível compreender a posição dos átomos de oxigênios do vértice que apontam alternadamente para cima e para baixo (sentidos opostos), em faixas adjacentes, e são ligados, resultando numa estrutura porosa cujos canais contêm cátions permutáveis e moléculas de água (MYRIAM, et al 1988; RUIZ-HITZKY et al. 2013).

A palygorskita apresenta estrutura fibrosa tridimensional, em comparação a outros argilominerais, como a montmorilonita, quando exposta a água a argila não apresenta inchamento (processo conhecido como *swelling*). Outra propriedade

resultante da estrutura tridimensional da palygorskita é a forma alongada das suas partículas que se assemelham a agulhas ao invés de placas (TANG, et al. 2016; KUPFER, 2014; HADEN, 1963). A morfologia fibrosa e a presença dos canais justificam a grande área superficial específica e a presença de cátions trocáveis (cátions de compensação) (SHAO, et al. 2017). Sobre isso, a Figura 04 representa esquematicamente os canais da palygorskita.

Figura 04 – Representação esquemática dos canais da Palygorskita



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2009; Silva, 2010.

A palygorskita apresenta camadas tetraédricas e octaédricas que se estendem por todo comprimento da fibra (eixo c), observado na Figura 04. Ao analisar a seção reta, nota-se que as camadas são periodicamente interrompidas, formando canais. Logo, é possível considerar que fitas de tetraedros e fitas de octaedros, sobrepostas, se estendem por todo comprimento da fibra (OLIVEIRA, 2009; ALVES, 2013).

Essa estrutura cristalina da argila fibrosa é representada como fitas paralelas ao eixo da fibra que pode ser considerada como estrutura em blocos alternando com cavidades estruturais, chamadas de túneis, associada com uma superfície interna de silicatos que crescem no sentido das fibras. Os túneis aderentes à superfície externa da argila fibrosa são chamados de canais (RUIZ-HITZKY et al., 2013; VILARINHO, 2015).

Para Ruiz-Hitzky et al. (2013) as argilas fibrosas como a palygorskita, estão sendo utilizadas para a preparação de bionanocompósitos devido sua morfologia única e características superficiais, que aumentam o comportamento das propriedades mecânicas associadas à sua estrutura fibrosa e também favorecem a complexação com biopolímeros por ligações de hidrogênio através dos grupos silanol (Si – OH) na superfície das argilas (UM, et al 2015).

A presença de canais em sua estrutura confere a palygorskita uma grande área superficial, estimada em torno de 75 a 210 m² g⁻¹. Esta área superficial pode ser alterada por tratamento térmico ou tratamento ácido (GALAN, 1996; MURRAY, 2005; XAVIER, et al. 2014; SILVA, et al. 2016). E a capacidade de troca catiônica da palygorskita é de 20 a 30 miliequivalentes por 100 g de argila (LUZ; ALMEIDA, 2005).

1.3.3 Modificação da Palygorskita

A literatura reporta trabalhos que apresentam resultados significativos com a modificação dos argilominerais, o objetivo destas modificações é promover o aumento da área superficial e por consequência viabilizar a capacidade de sorção.

De acordo com Ruiz et al. (2002) as argilas têm sido cada vez mais utilizadas como catalizadores ou suportes catalíticos devido suas propriedades, tais como, elevada capacidade de adsorção, área superficial e possibilidade de troca iônica. Sendo que, a permuta de íons, possibilita a criação de uma variedade de sítios para reações específicas na superfície da argila.

Para Soberanis-Monforte et al. (2015), as aplicações em processos de adsorção e catalise da palygorskita dependem da superfície da argila e sugere que as propriedades físico-químicas da superfície podem ser modificadas. Xavier, et al. (2014) descrevem que os tratamentos ácidos na palygorskita podem eliminar impurezas, alterar a composição e gerar mais grupos hidroxilas ativos na superfície, aumentar a área e o volume de poros, além de aumentar o número de sítios de adsorção por desagregação de partículas da palygorskita.

Biswas, et al. (2017) ativaram termicamente a palygorskita (até 400 °C), no entanto, a temperatura elevada conferiu um efeito de encolhimento do canal e redução do volume do poro, os autores sugerem que temperaturas mais brandas podem melhorar a superfície da argila.

Existem diversos métodos de modificação da superfície da palygorskita, dentre eles destacam-se modificação magnética (LI, et al. 2015), síntese hidrotérmica (WANG, et al. 2015), funcionalização com reagentes específicos (SILVA, et al. 2016) e ativação ácida (WANG, et al. 2015).

Atualmente, o principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Diversas rotas podem ser

empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: (i) troca de íons Na^+ ou Ca^{2+} por íons de sais quaternários de amônio, (ii) adsorção ou interações íon-dipolo, (iii) troca de íons Na^+ ou Ca^{2+} com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, (iv) reação com ácidos, (v) pilarização com cátions metálicos, (vi) silanização, (vii) polimerização interlamelar ou intra-partícula, (viii) desidroxilação e calcinação, (ix) delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e (x) tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (PAIVA, 2008).

Sobre o plasma, a literatura reporta que é um ambiente constituído de íons, elétrons, partículas excitadas, partículas neutras energéticas e radicais livres. Na natureza ele constitui mais de 99% do volume do universo, tendo como principal produtor a interação dos raios cósmicos com os gases. Em laboratório ele é produzido principalmente pela descarga elétrica em gases. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, contidos num sistema hermeticamente fechado e uma pressão baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons do gás e elétrons (ALVES JÚNIOR, 2010).

O plasma é um gás ionizado, que pode ser gerado sob baixa pressão. O plasma gerado contém espécies químicas, espécies carregadas, radicais livres, calor e espécie emissora de raios ultra violeta em concentrações diferentes (EHLBECK, et al. 2011; DESMET, et al. 2009). No processo de tratamento com plasma, gases, tais como, argônio (Ar), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), e dióxido de carbono (CO_2) são aplicadas à superfície de materiais. Como resultado, consegue as propriedades de superfície desejadas (WELTMAN, et al. 2008). Várias fontes da literatura indicaram que os tratamentos de plasma podem produzir espécies quimicamente ativas, tais como, hidroxilas, carbonilas e grupos carboxílicos na superfície de materiais (KAYA, et al. 2016).

O tratamento com plasma é um método inovador para a modificação de materiais nas últimas décadas. A aplicação de tratamento de plasma em adsorventes tem provado ser bem-sucedido em melhorar o desempenho de materiais sem afetar suas propriedades. A técnica é relatada por Kaya et al. (2016) como método eficiente no campo da modificação superficial, o plasma a frio é um método rápido, econômico e não poluente, que pode ser utilizado para melhorar a adsorção de materiais, os autores descrevem que o mecanismo de modificação superficial é amplamente aceito e resulta na formação de grupos funcionais na superfície de materiais.

No entanto, não há estudos reportados na literatura sobre a modificação da palygorskita utilizando a técnica de plasma. Logo, a investigação da modificação da superfície da argila utilizando esta técnica constitui-se como inovadora e importante no campo de modificação superficial.

1.3.4 Aplicação da Palygorskita

Vilarinho (2015) descreve que a palygorskita tem atraído grande atenção por ter elevada área superficial e estrutura porosa, tendo destaques nas áreas de adsorção, descoloração e propriedades coloidais. A estrutura única da esta argila tem sido utilizada com várias finalidades: catalisador (LU, et al. 2015), a remoção íons de metais pesados (FALAYI;NTULLI, 2015), vetorização de drogas (SILVA, et al. 2015) corantes e poluentes orgânicos tóxicos (MU; WANG, 2015) do ambiente devido à sua grande capacidade de adsorção e baixo custo.

As inúmeras aplicações da palygorskita se deve as características físico-químicas que lhe conferem uso diversificado na indústria, com destaque de uso nas áreas: fluídos de perfuração de poços de petróleo, adesivos e colas (LINDGREEN, et al. 2008), fertilizantes líquidos de suspensão (WANG, et al. 2014), tintas emulsionadas, processos adsorsivos de percolação, absorventes de assoalhos, carga para produtos químicos agrícolas, produtos farmacêuticos e outros (COELHO et al, 2007; SILVA, 2009).

Silva, et al. (2015) descreve que as argilas fibrosas (palygorskita e sepiolita) são utilizadas para a produção de alimento animal, na área de construção, aditivos reológicos, na área da saúde como suporte para as substâncias bioativas, tais como, iodopovidonac (PVP-I) para combater bactérias (*E. coli*, *S. aureus*) e como adsorventes de odores. Os resultados do estudo dos autores revelaram que as argilas fibrosas apresentam atividade anti-inflamatória, ao inibir edema em células de camundongos e que a palygorskita não afeta a viabilidade celular. Para Liu, et al. (2012) a palygorskita apresenta aplicação como veículo de liberação lenta de fertilizantes.

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas, como adsorção em processos de clareamento na indústria têxtil (MOREIRA, et al. 2017) e de alimentos, recuperação de óleos isolantes e automotivos (MOSBAHI, et al. 2017), remoção de fenol (BERHANE, et al. 2016) e de

corantes em efluentes, atividade antibacteriana (LEI, et al. 2017). São também utilizadas na remediação de solos, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento das propriedades reológicas de tintas, além de carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos, fármacos e como suportes para catalisadores (DE PAULA, et al. 2011).

A literatura reporta o crescente aumento nas pesquisas que utilizam a palygorskita como material adsorvente para diferentes materiais, nos últimos anos, a argila é utilizada em diversos trabalhos na adsorção de fármacos. Santana, et al. (2017) utilizaram palygorskita para a formulação de um compósito para avaliar a capacidade de adsorção e liberação de fármaco utilizado no tratamento de doenças inflamatórias intestinais, os autores sugerem que a utilização da palygorskita na formulação de compósitos é um benefício para vetorização de fármacos.

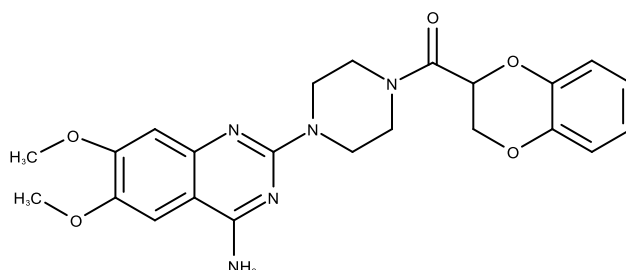
Zhaohui e colaboradores (2016) utilizaram a palygorskita para adsorver e remover produtos farmacêuticos visando a aplicação da argila no tratamento de águas residuais. Chang et al. (2016) investigaram os mecanismos de adsorção de ciprofloxacina em palygorskita, descrevem que o processo de adsorção é um fator importante para a retenção de antibióticos no solo, podendo controlar o transporte e minimizar os efeitos destes poluentes no ambiente. Os autores concluíram que a adsorção em superfícies sólidas, no caso, a argila palygorskita é simples e eficaz para remover contaminantes de efluentes.

Logo, a literatura considera promissora a aplicação da palygorskita como material adsorvente de fármacos, seja para liberação controlada ou para controle de resíduos no meio ambiente. Considerando a inovação no campo de pesquisa, o conhecimento sobre a estrutura, propriedades e aplicações de fármacos pode ser útil para potencializar as mais diversas aplicações da palygorskita na adsorção e liberação de drogas.

1.4 Doxazosina

A doxazosina é um composto de fórmula molecular $C_{23}H_{25}N_5O_5$ com peso molecular de $451,483 \text{ g mol}^{-1}$ e nome IUPAC [4-(4-amino-6,7-dimetoxiquinazolin-2-il) piperazin-1-il]-(2,3-di-hidro-1,4-benzodioxin-3-il) metanona, com ponto de fusão de $289\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$ (PUBCHEM, 2017). A Figura 05 revela a estrutura química do fármaco.

Figura 05 - Estrutura química do fármaco doxazosina



Fonte: Autoria própria (Modelagem molecular utilizando programa MarvinSketch).

A primeira vez que o fármaco foi reportado em periódicos (estudo do fármaco) foi no ano de 1982 na revista “Drugs of the future”, no qual, os autores Castaner & Weetman (1982) publicaram seu trabalho intitulado “Doxazosin”, ao longo dos anos com o avanço científico, pesquisas sobre o fármaco possibilitaram conhecer suas propriedades e aplicações para o tratamento de diversas doenças.

A escolha da doxazosina para o estudo da capacidade de adsorção da palygorskita natural e sob efeito do tratamento de plasma se deve ao fármaco apresentar, uma molécula relativamente grande ao ser comparado com a molécula do corante azul de metileno (outro material utilizado no estudo da capacidade de adsorção da palygorskita), além de ser amplamente investigado na literatura e apresentar aplicações no controle de doenças associadas ao coração (incluindo a hipertensão), cura da hiperplasia prostática (fármaco de primeira escolha) e auxiliar no tratamento de Transtorno de Estresse Pós-Traumático.

Logo, pesquisas sobre o fármaco são incentivadas a fim de compreender as mais diversas aplicações, abaixo segue algumas aplicações reportadas na literatura com estudos realizados em humanos e animais.

1.4.1 Aplicação da Doxazosina

A associação do fármaco com a alimentação resulta num aumento significativo da concentração sérica máxima e promove maiores possibilidades de liberação prolongada, ao ingerirem o composto e associá-los a alimentação, o paciente pode melhorar a tolerância do organismo ao fármaco (PASKO, et al. 2016).

O fármaco é amplamente estudado, uma de suas principais aplicações consiste no tratamento de Hiperplasia Prostática Benigna (HPB) (LIU, et al. 2016; KENNA, et al. 2015). Estudos realizados por Lee et al. (2013) relatam que a doxazosina aumenta as taxas de fluxo urinário e melhora outras medidas objetivas e sintomáticas, proporcionando alívio prolongado e significativo dos sintomas de HPB durante o período de teste (um ano) sem diminuir a eficácia.

A Hiperplasia Prostática Benigna (HPB) é o crescimento benigno da próstata caracterizada por proliferação de células musculares lisas e epiteliais da zona de transição e é observada em aproximadamente 70% dos homens com idade acima de 60 anos. Atualmente, os agentes alfa-bloqueadores, como a doxazosina são oferecidos como a terapia médica de primeira linha em casos de moderado a grave crescimento (KETEN, et al. 2015; KAPLAN, et al. 2016).

Versmissen et al. (2016) descrevem que a doxazosina apresenta alto nível de ligação às proteínas (98%), sendo a doxazosina um bloqueador de receptor α -adrenérgico seguro para uso em mulheres grávidas que apresentam sintomas de hipertensão, tumores raros que surgem em glândulas adrenais, glândulas acima dos rins e posteriores ao abdome. O estudo realizado em pacientes grávidas propõe que apesar do fármaco ser absorvido pela placenta, a concentração de fármaco fetal permaneceu inferior à concentração materna, considerando a dose relativamente baixa de 8 mg. Os autores não recomendam que as pacientes utilizem o fármaco durante a amamentação, no entanto, sugerem ser seguro que as pacientes sejam medicadas com o fármaco e que após o período de 24 horas possam amamentar novamente (SEM, et al.2016).

Estudo realizado com asiáticos hipertensos (faixa de 11-15 pessoas) propõem que uma dose baixa de doxazosina no período de 12 meses pode melhorar a rigidez da aorta proximal (JEKELL, et al. 2016; KOMAI, et al. 2002), os resultados sugerem redução na velocidade do pulso arterial propagado pelo sistema circulatório semelhante ao diurético tiazida (hidroclorotiazida) (MAHMUD; FEELY, 2006). Pesquisa realizada com pacientes que apresentam

hipercolesterolemia (colesterol alto) observou-se que após tratados com a doxazosina, o fármaco poderia prevenir o desenvolvimento de disfunção endotelial através da ação inibitória de seus metabólitos sobre a oxidação de lipoproteínas. O endotélio controla o tônus da musculatura lisa vascular pela produção de mediadores que podem produzir vasodilatação ou vasoconstrição (KOMAI, et al. 2002).

Pesquisa realizada por Smith & Koola (2016) descrevem a existência de evidências de que a doxazosina é eficaz no tratamento do Transtorno de Estresse Pós-Traumático (TEPT), ao compararem os fármacos prazosina e doxazosina (ambos utilizados para hipertensão) relatam que a prazosina apresenta desvantagens, como a meia-vida de apenas 2-3 horas e duração de efeito de 6 a 10 horas sendo necessário múltiplas doses durante o dia, o que pode levar a pesadelos na última metade do sono regular, além de letargia (inconsciência) e outros efeitos adversos. Prazosina requer diariamente 2 a 4 doses, em contraste a doxazosina que possui meia-vida de 16-30 horas, podendo ser tomado única vez por dia, sem necessidade de dose extra noturna, devido melhor perfil de adsorção o que minimiza o risco de hipotensão (pressão inferior à normal).

A doxazosina administrada através de um sistema gastrointestinal permite uma dose diária inicial mais elevada (4 mg dia), evitando simultaneamente os efeitos secundários significativos da dose inicial, o fármaco administrado uma vez ao dia tem vantagens significativa sobre a prazosina (SMITH; KOOLA, 2016).

Estudo realizado por Sen et al. (2016) descrevem que ao utilizarem a doxazosina para tratamento em cálculo uretrais (localizados no ureter distal – próximo a bexiga) observaram que as doses de 4 mg ou 8 mg podem ser suficientes para provocar dilatação no vaso e promover a passagem espontânea desses cálculos. Concluíram que os efeitos secundários específicos do fármaco da doxazosina estão dentro dos limites aceitáveis, podendo ser utilizado pela Terapia Médica Expulsiva ao provocar a expulsão espontânea de cálculos, minimizando os episódios de dor e conseqüentemente diminuindo o uso de analgésicos.

Nota-se que o fármaco tem propriedades e aplicações únicas, tendo potencial para outras áreas, como a biomedicina, a medicina, a biotecnologia, a química e a ciência e engenharia de materiais. Logo, é importante realizar estudos de adsorção deste fármaco, buscando assim, propor sistemas de transporte e liberação controlada, com o uso de matriz inorgânica estável, com propriedades

adsorventes, de baixo custo e que possua menores efeitos colaterais, como o uso das argilas.

A literatura não reporta nenhuma pesquisa que utilize a palygorskita como matriz adsorvente para o fármaco doxazosina, sendo esta pesquisa inovadora e promissora, visto que a matriz apresenta capacidade de troca iônica, alta área superficial, porosidade e estabilidade térmica. Também é importante considerar que não há relatos da técnica de Plasma frio na modificação superficial da palygorskita.

1.5 Corante azul de metileno

A presença de corantes em efluentes é uma preocupação importante devido aos seus efeitos adversos (toxicológicos) para o meio ambiente. A indústria têxtil, de couro, papel, plásticos, tintas para cabelos e outras utilizam corantes com a finalidade de colorir seus produtos através do tingimento em tanques, gerando assim, quantidade considerável de águas residuais coloridas (AMRHAR, et al. 2015; ELAZIOUTI, et. 2011)

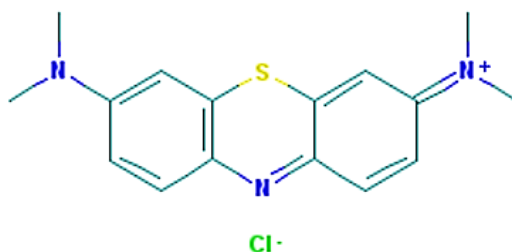
Estima-se que mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente geram 7×10^5 toneladas de material produzido anualmente (MCMULLAN, et al. 2001; PIGNON, et al. 2003; RAVI, et al. 2005). Sabe-se que é reconhecido pela percepção pública que a qualidade da água é fortemente influenciada pela cor. A cor é o primeiro indicio de reconhecimento de águas residuais. A presença de quantidades ainda muito pequenas de corantes na água ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$) para alguns corantes é altamente visível e indesejável (PEARCEA, et al. 2003; ROBINSON, et al. 2001). Por conseguinte, o tratamento do efluente contendo corantes é de interesse devido aos seus impactos nocivos nas águas receptoras (RAFATULLAH, et al. 2010; LIU, et al 2014).

O corante azul de metileno apesar de não ser tóxico quando comparado aos metais pesados, a sua exposição constante pode ser extremamente prejudicial à saúde, levando ao aumento da pressão arterial, forte dor de cabeça, náuseas, diarreia, vômitos e necrose do tecido humano (MUKHERJEE, et al. 2016).

O corante azul de metileno (MB) é um corante catiônico com várias aplicações na indústria, a sua utilização neste trabalho é adequada, pois é considerado pela literatura como poluente “modelo” para os estudos de sorção de

corante, esta característica é relacionada a forte adsorção do corante em superfícies sólidas (MUKHERJEE, et al. 2016). A Figura 06 revela a estrutura do azul de metileno.

Figura 06 – Estrutura molecular do corante azul de metileno



Fonte: Adaptado de Pubchem, 2017.

A literatura reporta várias técnicas de remoção de corantes, tais como, adsorção, eletroquímica, precipitação, filtração, ozonização entre outros, sendo, no entanto, a adsorção o processo que apresenta o melhor resultado, devido a reutilização de águas. As principais características da técnica na adsorção de corante são: baixo custo, flexibilidade e simplicidade de concepção, facilidade de operação e não apresenta formação de substancias nocivas (RAFATULLAH, et al. 2010).

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

- Averiguar as modificações associadas à ativação Plasmática na composição química, estrutura cristalina, morfologia e comportamento térmico da palygorskita, bem como, realizar estudos de adsorção, utilizando o fármaco Doxazosina e o corante Azul de Metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Realiza ativação da argila palygorskita utilizando a técnica de Plasma;

- Caracterizar a palygorskita natural e ativada a partir das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), Análise Superficial por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (BET), Análise Termogravimétrica (TG e DTG) e Espectroscopia na região de Ultravioleta-Visível (UV-VIS);

- Realizar os estudos de adsorção da palygorskita natural e ativada utilizando o fármaco doxazosina e o corante azul de metileno, empregando os parâmetros de dose do adsorvente, pH, tempo de equilíbrio, temperatura e concentração.

3.0 Metodologia

3.1 Palygorskita

A Palygorskita *in-natura* oriunda da cidade de Guadalupe (latitude: 6,79166° Sul e longitude 43,57059° Oeste) no estado do Piauí, localizada a 345 km da capital Teresina, conforme Mapa ilustrativo apresentado na Figura 01.

3.2 Purificação da Palygorskita

A argila foi desaglomerada e peneirada (malha de 125 micrometros), imersa em água deionizada e acrescido 150 mL de Peróxido de Hidrogênio - H₂O₂ (30%). A solução foi mantida em agitação mecânica constante por 24 horas, centrifugada e lavada para retirada do peróxido de hidrogênio, posteriormente foi seca em estufa a 100 °C durante 24 horas (LOPES, 2016).

Subsequentemente, o processo de retirada da matéria orgânica presente na argila *in-natura*, esta foi novamente macerada e desaglomerada em malha de 125 micrometros e posteriormente, caracterizada a fim de compreender a estrutura, composição, morfologia e comportamento térmico.

3.3 Fármaco Doxazosina

Para testar a capacidade de adsorção da palygorskita natural e ativada a técnica de plasma foi utilizado como um dos adsorventes o fármacos, doxazosina, (C₂₃H₂₅N₅O₅), que é um composto anti-hipertensivo comercialmente disponível na forma de seu sal de mesilato, (C₂₃H₂₅N₅O₅.CH₃-SO₃H).

A doxazosina possui peso molecular de 451,48 g mol⁻¹, enquanto o peso molecular de seu mesilato é igual a 547,58 g mol⁻¹, sendo o fator de correção (fc) igual a 1,213 entre as duas moléculas (THE MERCK INDEX, 2001; SRIPALAKIT, NERHOM e MAPHANTA, 2005; HARDMAN, LIMBIRD & GILMAN, 2007; CARMO, 2013).

3.4 Purificação do Fármaco Doxazosina

A doxazosina base (DOXA) foi preparada a partir do mesilato de doxazosina obtido da empresa Pharmanostra, onde se utilizou da massa de 5 g do mesilato e adicionado a este 250 mL de água deionizada e deixado sob agitação por 30 minutos. O pH do sistema foi ajustado para 12, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ocorrendo assim a precipitação da DOXA. Posteriormente, a DOXA obtida foi filtrada utilizando o funil de Buchner com o auxílio de vácuo, e lavada com 520 mL de água deionizada, posteriormente a este processo a mesma foi seca em dessecador por 72 horas e macerada (AGUILAR et al., 2003- US6525195).

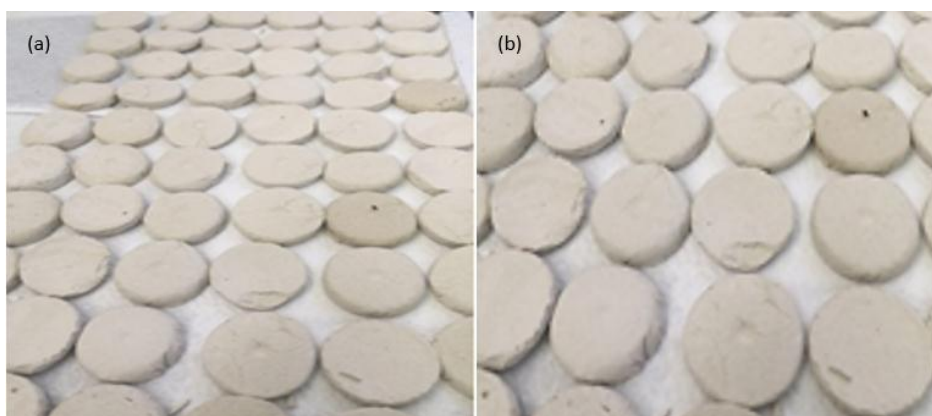
3.5 Corante Azul de metileno

Outro material que foi utilizado com o intuito de investigar a capacidade de adsorção da argila palygorskita natural e ativada com o plasma pelos tempos de 2, 4 e 6 horas, foi o corante azul de metileno, produto que é bastante utilizado na indústria têxtil e possui fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e peso molecular de $373,90 \text{ g mol}^{-1}$ que foi obtido da empresa Dinâmica Química Contemporânea.

3.6 Modificação por Plasma

Para realizar a modificação por plasma a palygorskita natural, foi moldada em forma de pastilhas, (Figura 07), apresentando 2 cm de diâmetro, 0,5 cm de altura e massa aproximada de 1,5 g de argila.

Figura 07 - Confeção de pastilhas de palygorskita, (a) Imagem ampliada (b) imagem aproximada.



Fonte - Autoria Própria.

A confecção das pastilhas teve como objetivo evitar o arraste da massa de argila, provocado pela baixa pressão quando submetida à Técnica de Plasma. O procedimento da técnica consiste em *Pré-Sputtering* com taxa de fluxo de $160 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de Ar e $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de H_2 , sob pressão de 1,5 Torr a temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante tempo de 1 hora.

Em seguida, as pastilhas são submetidas ao tratamento de plasma, com taxa de fluxo de $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de H_2 e $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de N_2 , sob pressão de 2,5 Torr e temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante os tempos de 2, 4 e 6 horas.

Após a exposição ao plasma por 2, 4, e 6 horas, foi realizada a raspagem da parte superficial das pastilhas, para que estas pudessem ser caracterizadas, pois de acordo com Alves Junior (2001) e Macêdo, et al. (2012), o plasma é uma técnica de modificação superficial.

Para melhor distinção, o trabalho utilizou como nomenclaturas, PAL-N (palygorskita natural – Tratada com peróxido de hidrogênio e sem tratamento a plasma), PAL-2H (Palygorskita sob influência da técnica de plasma por duas horas), PAL-4H (Palygorskita sob influência da técnica de plasma por quatro horas) e PAL-6H (Palygorskita sob influência da técnica de plasma por seis horas).

3.7 Técnicas de Caracterização

3.7.1 Difração de Raios X (DRX)

Para verificar o perfil cristalográfico da palygorskita natural e ativada com a técnica de plasma pelos tempos de 2, 4 e 6 horas, foi realizada a técnica de Difração de Raios X (DRX), utilizando o aparelho da SHIMADZU, modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas operando na faixa 2θ de 5° a 80° , com taxa de varredura de 2°min^{-1} .

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A determinação morfológica das amostras foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), após a metalização das amostras com ouro, utilizando aparelho da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250.

3.7.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A identificação dos elementos químicos da superfície da PAL-N, PAL-2H, PAL-4 e PAL-6H foi determinado por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS), com equipamento da marca AMETEK, modelo EDAX e software TEAM acoplado ao MEV, aparelho da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250.

3.7.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

As vibrações presentes nas moléculas que compõem as amostras de palygorskita foram determinadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando partilha de KBr, em aparelho da marca Bruker modelo Vertex 70, faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.7.5 Análise Superficial por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Para definir volume dos poros, tamanho dos poros e área superficial foi realizada a Técnica de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio, utilizando o aparelho da marca NOVA, modelo 2200 E, com pré-tratamento de 2 horas e temperatura 150 °C.

3.7.6 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

As análises térmicas foi realizado no intervalo de temperatura entre 10 °C a 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, no equipamento da marca TA Instruments, modelo Q600 SDT.

3.7.7 Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível

A concentração do fármaco doxazosina e do corante azul de metileno foi determinada em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV/Vis), modelo Cary 60 UV-VIS, com comprimento de onda $\lambda = 329$ nm para o fármaco e $\lambda = 555$ nm para o corante.

3.8 Estudo de adsorção do fármaco Doxazosina

3.8.1 Dose do adsorvente

Solução de 70 mg L⁻¹ do fármaco doxazosina foi utilizada com o objetivo de realizar o estudo da influência da massa do adsorvente (palygorskita natural e ativada ao plasma) na adsorção, utilizou-se doses de 20, 30, 40 e 50 mg das palygorskitas, posteriormente foram colocadas imersas em 25 mL de soluções do fármaco e deixadas em agitação por 24 horas. Após este procedimento o material foi centrifugado e a concentração final do sobrenadante foi determinada por Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível.

3.8.2 Estudo do pH

Foram realizados estudos de pH utilizando soluções de 70 mg L⁻¹ de doxazosina nos pH 1, 2 e 3, em contato com 30 mg do adsorvente por 24 horas. Não foram realizados estudos com valores de pH maiores, em virtude que as soluções precipitam, impossibilitando sua leitura.

3.8.3 Estudo Cinético

Os estudos cinéticos da adsorção foram realizados utilizando uma massa de 30 mg das palygorskitas dispersadas em 25 mL de solução de doxazosina e mantida sob agitação por diferentes tempos de contato (5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos). As concentrações iniciais e finais do fármaco no sobrenadante foram determinadas por Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. A capacidade de adsorção da palygorskita pura e ativada ao plasma foi calculada pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Onde q_t (mg g⁻¹) é a quantidade de DOXA adsorvida no tempo t (mg L⁻¹); V o volume da solução do fármaco (L), C_0 e C_T são a concentração inicial e a concentração no tempo t da DOXA, respectivamente (mg L⁻¹) e m é a massa de adsorvente (g).

3.8.4 Isotermas de Adsorção

Estabelecido a massa do adsorvente a ser utilizada, pH da solução e tempo de adsorção, estes dados foram utilizados para elaboração das isotermas de adsorção. Soluções com 25 mL e concentrações iniciais de doxazosina de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg L⁻¹, onde foram dispersas em 30 mg das amostras de Palygorskita. As dispersões foram agitadas nas temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K, por um período 120 minutos. A capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g⁻¹, foi calculada utilizando a equação 1.

3.9 Estudo de adsorção do corante Azul de Metileno

3.9.1 Dose do adsorvente

Foi utilizada uma solução de 100 mg L^{-1} do corante azul de metileno para realizar o estudo da influência da dosagem do adsorvente na palygorskita natural e ativada com a técnica de plasma pelos tempos de 2, 4 e 6 horas. Foram utilizados doses de 10, 20, 30 e 40 mg das amostras, posteriormente foram colocadas imersas em 40 mL de soluções do corante e deixadas em agitação por 24 horas. Após este procedimento o material foi centrifugado e a concentração final do sobrenadante foi determinada por Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível.

3.9.2 Estudo do pH

Foram realizados estudos de pH utilizando soluções de 100 mg L^{-1} do corante nos intervalos de pH de 3 a 12 em contato com a massa de 10 mg das amostras dos adsorventes por 24 horas. Não foram realizados estudos com valores de pH menores que 3 e maiores que 12 maiores, em virtude que estes apresentaram alterações espectrais em relação ao deslocamento no comprimento de onda de absorção máximo, além da observação na mudança de coloração das soluções do corante.

3.9.3 Estudo Cinético

Os estudos cinéticos da adsorção foram realizados utilizando uma massa de 10 mg das palygorskitas, dispersas em 40 mL de solução do corante e mantida sob agitação nos tempos de 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos e temperatura de 298 K. As concentrações iniciais e finais do corante foram determinadas por Espectrometria na Região do Ultravioleta-Visível. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. A capacidade de adsorção da palygorskita foi calculada utilizando a formula da equação 1.

3.9.4 Isotermas de Adsorção

Estabelecido massa do adsorvente a ser utilizada, pH da solução e tempo de contato da adsorção, utilizou-se na preparação das isotermas de adsorção, soluções com 40 mL e concentrações iniciais de 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg L⁻¹, onde foram colocadas em contato com 10 mg das amostras da argila. As dispersões foram agitadas na temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K, por um período 120 minutos. A capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g⁻¹, foi calculada utilizando a equação 1 (já apresentada no item 3.8.3).

Referências

AGUIAR, M. R. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, p. 1145-1154, 2002.

AGUILAR, C. A. I.; LLADÓ, J. B. I.; MIGUEL, M. C. O. Method for obtaining polymorph a from doxazosine mesylate. EUA Patent – US6525195, 2003, p. 1-7.

ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, n. 1, p. 46-53, 2009.

ALVES JUNIOR, C. **Nitretação a plasma: Fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2001.

ALVES, F. C. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, p. 107, 2013.

AMRHAR, O.; NASSALI, H.; ELYOUBI, M. S. Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 6, n. 11, p. 3054-3-65, 2015.

BALTAR, C.A.M., DA LUZ, A. B., BALTAR, L. M., DE OLIVEIRA, C. H., BEZERRA, F.J. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 597-600, 2009.

BELLO, M. L.; JUNIOR, A. M.; VIEIRA, B. A.; DIAS, L. R. S.; SOUSA, V. P.; CASTRO, H. C.; RODRIGUES, C. R.; CABRAL, L. M. Sodium Montmorillonite/Amine-Containing Drugs Complexes: New Insights on Intercalated Drugs Arrangement into Layered Carrier Material. **Plos One**, p. 1-20, 2015.

BERHANE, T. M.; LEVY, J.; KREKELER, M. P. S.; DANIELSON, N. D. Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature. **Applied Clay Science**, v. 132-133, n.1, p. 518-527, 2016.

BISWAS, B.; SARKAR, B.; NAIDU, R. Bacterial mineralization of phenanthrene on thermally activated palygorskite: A ¹⁴C radiotracer study. **Science of the Total Environment**, v. 579, n. 1, p. 709-717, 2017.

BOUKHEMKHEM, A.; RIDA, K. Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin. **Adsorption Science & Technology**, p. 1-21, 2017.

BRADLEY, W. F. **The structural scheme of attapulgite**. American Mineralogist, v. 25, 405-410, 1940.

CAO, Jia-Shun; WANG, Cheng; FANG, Fang; LIN, Jun-Xiong. Removal of heavy metal Cu(II) in simulated aquaculture wastewater by modified palygorskite. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 924-931, 2016.

CAPKOVÁ, P.; MATOUSEK, J.; REJNEK, J.; BENDO VÁ, N.; PAVLÍK, J.; KORMUNDA, M.; SPLÍCHALOVÁ, PILAROVÁ, V. Effect of plasma treatment on structure and surface properties of montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 129, p. 15-19, 2016.

CARMO, F. A. Preparo e avaliação de formulações transdérmicas de doxazosina para o tratamento da hiperplasia prostática benigna. 2011. p. 112. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CARRETERO, M. Izabel; POZO, Manuel. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3, p. 171-181, 2010.

CASTANER, J.; WEETMAN, D. F. Doxazosin. **Drugs of the future**, v. 7, n. 12, p. 877, 1982.

CHANG, Po-Hsiang; JIANG, Wei-Teh; LI, Zhaohui; KUO, Chung-Yih; WU, Qingfeng; JEAN, Jiin-Shuh; LV, Guocheng. Interaction of ciprofloxacin and probe compounds with palygorskite PFI-1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 303, p. 55-63, 2016.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. New York, Wiley International, p. 406, 1980.

CHEN, H., ZHAO, J., ZHONG, A.G., JIN, Y.X.; Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 143-150, 2011.

CHEN, S.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; YUE, Q.; LI, Y.; LI, C. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. **Desalination**, v. 252, p. 149-156, 2010.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CORMA, A., MIFSUD, A., SANZ, E. Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. **Clay Minerals**, v. 22, n. 2, p. 225-232, 1987.

DE PAULA, A. J. A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; NETO, P. R. C. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, 2011.

DESMET, T.; MORENT, R.; GEYTER, N.; LEYS, C.; SCHACHT, E.; DUBRUEL, P. Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2351-2378, 2009.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionnitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.1, p.23-28, 1974.

EHLBECK, J.; SCHNABEL, U.; POLAK, M.; WINTER, J.; WOEDTKE, T. V.; BRANDENBURG, R.; HAGEN, T.; WELTMANN, K. D. Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 1, 2011.

ELAZIOUTI, A.; LAOUEDJ, N.; AHMED, B. Effect of pH Solution on the Optical Properties of Cationic Dyes in Dye/ Maghnia Montmorillonite Suspensions. **Journal Chemical Engineering & Process Technology**, v. 2, n. 4, 2011.

FALAYI, T., NTULI, F. Effect of attapulgite calcination on heavy metal adsorption from acid mine drainage. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 707-716, 2015.

FALAYI, T.; NTULI, F. Effect of attapulgite calcination on heavy metal adsorption from acid mine drainage. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 707-716, 2015.

FONSECA, Maria Gardênnia; AIROLDI, Claudio; Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, 2003.

FREUNDLICH H. M. F., Über die adsorption in lösungen, Z. **Physical Chemical**, p. 385- 470, 1906.

FROST, R. L., LOCOS, O. B., RUAN, H., KLOPROGGE, J. T. Near-infrared and midinfrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, vol. 27, p. 1-13, 2001.

FROST, R. L., LOCOS, O. B., RUAN, H., KLOPROGGE, J. T. Near-infrared and midinfrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, p. 1-13, 2001.

GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. **Clay Minerals**, v. 31, p.443-453, 1996.

GAN, F. Q., ZHOU, J. M., WANG, H. Y., DU, C. W., CHEN, X. Q.; Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. **Water Research**, v. 43, n. 11, p. 2907-2915, 2009.

GIONIS, V., KACANDES, G. H., KASTRITIS, I. D., CHRYSOSIKOS, G. D.; On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 91, n. 7, p. 1125-1133, 2006.

GONZALEZ, F., PESQUERA, C., BENITO, I., MENDIORIZ, S., PAJARES, J.A.; Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite. **Clays and Clay Minerals**, v. 37, n. 3, p. 258-262, 1989a.

GONZALEZ, F., PESQUERA, C., BLANCO, C., BENITO, I., MENDIORIZ, S., PAJARES, J.A.; Structural and textural evolution of Al- and Mg-rich palygorskites, I. Under acid treatment. **Applied Clay Science**, v. 4, n. 4, p. 373-388, 1989b.

GRIM, R.E. **Clay mineralogy**. 2^o edição. New York, McGraw-Hill, 596p, 1968.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUGGENHEIM, S.; ADAMS, J. M.; BAIN, D. C.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M. F.; DRITS, V. A.; FORMOSO, M. L. L.; GALÁN, E.; KOGURE, T.; STANKEJ, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour L'étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, p. 761-772, 2006.

HADEN, W. L. Jr., Attapulgitite: properties and uses. Proceedings of the 10th National Conference on Clays and Clay Minerals, Pergamon Oxford, p.284-290, 1963.

HARDMAN, J.G.; LIMBIRD, L.E.; GILMAN, A.G. Goodman & Gilman's: The Pharmacological Basis of Therapeutics. 11 ed., 2007.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, p. 15-20, 2013.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, **AMSTERDAM**, v. 136, n. 3, p. 689-689, 2006.

JEKELL, Andreas; KALANI, Majid; KAHAN, Thomas. The effects of alpha 1-adrenoceptor blockade and angiotensin converting enzyme inhibition on central and brachial blood pressure and vascular reactivity: the doxazosin–ramipril study. **Heart Vessels**, p. 1-11, 2016.

KAPLAN, Steven A. Development of a Doxazosin and Finasteride Transdermal System for Combination Therapy of Benign Prostatic Hyperplasia. **The Journal of Urology**, v. 193, n. 2, p. 731-732, 2015.

KAYA, Mustafa; DILEKOĞLU, Mehmet Fatih; SAHIN, Ömer; SAKA, Cafer. Plasma Treated Sepiolite: A New Adsorbent for Removal of Malachite Green from Contaminated Water. Plasma Chemistry and Plasma Processing, v. 36, n. 6, p. 1417-1430, 2016.

KENNA, George A.; HAASS-KOFFLER, Carolina; ZYWIAK, William H.; EDWARDS, Steven M.; BRICKLEY, Michael B.; SWITF, Robert M.; LEGGIO, Lorenzo. Role of the α_1 blocker doxazosin in alcoholism: a proof-of-concept randomized controlled trial. **Addiction Biology**, v. 21, n. 4, p. 904-914, 2016.

KETEN, Tanju; ASLAN, Yilmaz; BALCI, Melih; TUNCEL, Altug. BILGIN, Ovunc; DILMEN, Cem; OZDEMIR, Umit; YAHSI, Sedat; GUZEL, Ozer; ATAN, Ali. Determination of the Efficiency of 8 mg Doxazosin XL Treatment in Patients With an Inadequate Response to 4 mg Doxazosin XL Treatment for Benign Prostatic Hyperplasia. **Urology**, v. 85, n. 1, p. 189-194, 2015.

KINOSHITA, K.; CARBON, **Electrochemical and Physicochemical Properties**, John Wiley & Sons: New York, 1988.

KOMAI, Norio; OHISHI, Mitsuru, MORIGUCHI, Atsushi, YANAGITANI, Yoshihiro, JINNO, Toyohisa; MATSUMOTO, Keiko; KATSUYA, Tomohiro; RAKUGI, Hiromi; HIGAKI, Jitsuo; OGIHARA, Toshio. Low-dose doxazosin improved aortic stiffness and endothelial dysfunction as measured by noninvasive evaluation norio. **Hypertension Research**, v. 25, n. 1, p. 5-10, 2002.

KONTA, Jiří. Phyllosilicates in the sediment-forming processes: Weathering, erosion, transportation, and deposition. **Acta Geodyn Geomater Journal**, v. 6, n. 1, p. 13-43, 2009.

KUPFER, Vicente Lira. Compósitos de poli(álcool vinílico) - PVA contendo paligorsquita/corantes azo. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, p. 83, 2014.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, p. 2221-2295. 1916.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases in a plane surfaces af glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, Easton, v.40, n.9, p. 1361-1403, 1918.

LEE, Há Na; LEE, Kyu-Sun; LEE, Seo Yeon; SHIM, Bong Suk; LEE, Young-Suk; HONG, Jeong Hee; LIM, Bong Hee; LEE, Hyun Moo. Effects of Doxazosin on Alpha 1-Adrenergic Receptors in Prostates with Benign Prostatic Hyperplasia. **Lower Urinary Tract Symptoms**, n. 5, p. 82-89, 2013.

LEI, Hong; WEI, Qiaonian; WANG, Qing; SU, Aniang; XUE, Mei; LIU, Qin; HU, Qiuhui. Characterization of ginger essential oil/palygorskite composite (GEO-

PGS) and its anti-bacteria activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, n.1, p. 381-387, 2017.

LI, Feihu, WU, Wenhao, LI, Renying, FU, Xiaoru. Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 343-352, 2016.

LI, Ya; HU, Jicheng; HAN, Pingfang. Synthesis of magnetically modified palygorskite composite for immobilization of *Candida* sp. 99–125 lipase via adsorption. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 5, p. 822-826, 2015.

LINDGREEN, Holder; GEIKER, Mette; KRØYER, Hanne; Springer, Niels; SKIBSTED, JØRGEN. Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 8, p. 686-699, 2008.

LIU, A. P.; LIU, S.H.; FENG, Q.M. Study on Preparation and slow-releasing effect of attapulgite on slow-release potash fertilizer. **Journal of Mineralogy and Petrology**, v. 32, n. 1, p. 116-120, 2012.

LIU, Qiang; ZHU, Yunkai; LIU, Jianping; QI, Jun; KANG, Jian. Ultrasound image features of intravesical prostatic protrusion indicated failure of medication therapy of finasteride and doxazosin in patients with benign prostatic hyperplasia (LUTS/BPH). **International Urology and Nephrology**, p. 1-6, 2016.

LIU, Y.; KANG, Y.; UM, B.; WANG, A. Attapulgite/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 403-410, 2014.

LOPES, J. S. Incorporação de óxido de titânio em uma argila natural pelo método sol-gel aplicada na descoloração fotocatalítica de corante aniônico. 2016. p 80. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Piauí, 2016.

LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CERREZO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1, p. 51-63, 2007.

LU, L.; LI, X. Y.; LIU, X. Q.; WANG, Z. M.; SUN, L. B. Enhancing the hydrostability and catalytic performance of metal–organic frameworks by hybridizing with attapulgite, a natural clay. **Journal Materials Chemistry A**, v. 3, p. 6998-7005, 2015.

Lu, L; Li, X; Liu, X; Wang, Z, Sun, B. Enhancing the hydro stability and catalytic performance of metal–organic frameworks by hybridizing with attapulgite, a natural clay. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, p. 6998-7005, 2015.

LUZ, A. B., & ALMEIDA, S. L. Atapulgita e Sepiolita. In: A. B. Luz, & S. L. Almeida, Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, p. 201-215, 2005.

LUZ, A. B., ALMEIDA, S. L. M., RAMOS, L. T. S. Estudos tecnológicos para o aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI. **Série Tecnologia Mineral**. n. 42. 1988.

MACÊDO M. O. C.; MACÊDO H. R. A.; SILVA G. C.; SILVA, M. A. M. SILVA, JÚNIOR C. A. Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 95-103, 2012.

MAHMUD, A.; FEELY, J.; Doxazosin reduces augmentation index but not pulse wave velocity in essential hypertension. **British Journal of Clinical Pharmacology**, v. 61, p. 628, 2006.

MAISANABA, Sara; PICHARDO, Silvia, PUERTO, María; GUTIÉRREZ-PRAENA, Daniel; CAMEÁN, Ana M.; JOS, Angeles. Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. **Environmental Research**, v. 138, p. 233-254, 2015.

MANGONI, A. P. (2014). Materiais híbridos baseados em argilas catiônicas e espécies com potencial terapêutico. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade de São Paulo, p. 179.

MAPA PIAUÍ, Arte Adelmo Paixão/G1, disponível em: <http://g1.globo.com/pi/piaui/noticia/2015/10/piaui-das-letras-193-anos-de-adesao-do-estado-independencia-do-brasil.html>, acessado em 01/09/2016.

MARCHAND, J. L., ABLITZER, D., GANTOIS, M., MICHEL, H., **Plasma nitriding: An analysis of physico-chemical mechanisms at the plasma/solid interface**, Proc. Conf. on Ion Nitriding and Ion Carburizing, Cincinnati, OH, p. 67, 1989.

MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W. F. Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 81-87, 2001.

MELLO, Ivani Souza; CARVALHO, Marcos Alberto De; FERREIRA, Josane Nascimento; COGO, Jovana Marli; SILVA, Ricardo Aparecido Rodrigues; GUERRA, Denis Lima. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v. 9, n. 1, p. 141-152, 2011.

MOREIRA, Maisa A.; CIUFFI, Katia, J.; Rives, Vicente; TRUJILLANO, Raquel; GIL, Antonio, KORILI, Sophia A.; FA, Emerson H. Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 394-404, 2017.

MOSBAHI, Mohamed; TLILI, Ali; KHLIFI, Mahmoud; JAMOUSSE, Fakger. Basic activation of lower Eocene clay from Meknassy-Mezzouna basin (centerwestern Tunisia), synthesis of zeolite and clarification of soybean oils. **Applied Clay Science**, v. 138, n. 15, p. 1-11, 2017.

MU, B.; WANG, A. One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites served as an adsorbent and catalyst support. **Journal Materials Chemistry A**, v. 3, p. 281-289, 2015.

MUA, Bin; WANG, Ainq. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1274-1294, 2016.

MUKHERJEE, J., DUTTA, D. P., RAMAKUMAR, J., TYAGI, A. K. A comprehensive study on the uptake of dyes, Cu (II) and radioactive ¹³⁷Cs(I) by sonochemically synthesized strontium/yttrium tungstate and molybdate nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3050-3064, 2016.

MURRAY, H.H. Clay sorbents: The mineralogy, processing and applications. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 2, n. 2, p. 131-138, 2005.

MYRIAM, M., SUAREZ, M., MARTIN-POZAS, J. M. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 3, p. 225-231, 1998.

NEAMAN, A., SINGER, A.; The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils: A review. **Geoderma**, v. 123, n. 3-4, p. 297-303, 2004.

NETO, J. P., ALMEIDA, S. L. M., CARVALHO, R. D. M. **Atapulgita do Piauí para indústria farmacêutica**. Tecnologia Mineral. n. 64. CETEM/CNPq, 1993. ISBN 85-7227-040X.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 131-135, 2002.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y. S.; Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5411-5417, 2008.

OLIVEIRA, A. M. B. M.; COELHO, L. F. O.; GOMES, S. S. S.; COSTA, I. F. C.; FONSECA, M. G.; SOUSA, K. S.; ESPÍNOLA, J. G. P.; SILVA FILHO, E. C. Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution - Kinetic and Equilibrium Studies. **Water Air & Soil Pollut**, v. 224, 2013.

OLIVEIRA, Andrea M. B. M.; COELHO, L. F. O.; GOMES, Saloana S. S.; COSTA, Israel F.; FONSECA, Maria G.; SOUSA, Kaline S.; ESPÍNOLA, José G. P.; SILVA FILHO, Edson C. Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution—Kinetic and Equilibrium Studies. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 224, n. 1687, p. 1-13, 2013.

OLIVEIRA, C. S.; Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas de peixe Piau (*Leporinus elongatus*). Dissertação (Mestrado em Química - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

OLIVEIRA, Marília Evelyn Rodrigues; SANTOS, Leandro de Miranda; SILVA, Mirna Luciano de Gois; CUNHA, Helder Nuner; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti; LEITE, Cleide Maria da Silva. Preparation and characterization of composite polyaniline/poly(vinyl alcohol)/palygorskite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 37-46, 2015.

OLIVEIRA. A. M. B. M., COELHO. L. F. O, GOMES S. S. S., COSTA I. F., FONSECA. M. G. K., SOUSA, K. S. ESPÍNOLA, J. G. P., SILVA FILHO, E. C. Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution-Kinetic and Equilibrium Studies, **Water Air Soil Pollut**, v. 224, p. 1686-1687, 2013.

OLIVEIRA. J. A. B. Desenvolvimento de um Sistema de Nitretação por Plasma em Fonte Pulsada e Influência Sobre a Nitretação do Titânio. 2010. p. 79. Dissertação (Mestrado Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

OUALI, A.; BELAROU, L. S.; BENGUEDDACH, A.; GALINDO, A. L.; PEÑA, A. Fe₂O₃-palygorskite nanoparticles, efficient adsorbates for pesticide removal. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 67-75, 2015.

PAIVA, L. B. MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p 213-226, 2008.

PASKO, Pawel; RODACKI, Tomasz; DOMAGATA-RODACKA, Renata; OWCZAREK, Danuta. Interactions between medications employed in treating benign prostatic hyperplasia and food – A short review. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 83, p. 1141-1145, 2016.

PEARCEA, C. I.; LLOYDB, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v. 58, p. 179–196, 2003.

PENG, Y.; CHEN, D.; JI, J.; LONG, Y.; WAN, H.; YAO, C. Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 81-86, 2013.

PIGNON, H. M.; BRASQUET, f.; CLOIREC, P. L. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 3-11, 2003.

PUBCHEM – Molpecula do corante azul de metileno. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099#section=2D-Structure>, pesquisado em 15/01/2017.

PUBCHEM. Estrutura molecular do fármaco doxazosina, disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3157>>, acessado em 19/01/2017.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1, p. 70-80, 2010.

RAVI, K.; DEEBIKA, B.; BALU, K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. **Journal Hazardous Material**, p. 75-83, 2005.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technologist**, p. 247-255, 2001.

ROUF, Abdul; GUPTA, Pankaj; AGA, Mushtaq A. AGA; KUMAR, Brijesh; CHAUBEY, Asha; PARSHAD, Rajinder; TANEJA, Subhash C. Chemoenzymatic synthesis of piperoxan, prosympal, dibozane, and doxazosina. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 23, n. 22, p. 1615-1623, 2012.

RUIZ, Juan A. C.; MELO, Dulce M. A.; SOUZA, José R.; ALCAZAR, Leopoldo O. Determination of Total Acid in Palygorskite Chemically Modified by N-Butylamine Thermodesorption. **Materials Research**, v. 5, n. 2, p. 173-178, 2002.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; FERNANDES, F. M.; WICKLEIN, B.; ALCÂNTARA, A. C. S.; ARANDA, P. Fibrous clays based bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1392-1414, 2013.

RUSMIN, Ruhaida; SARKAR, Binoy; BISWAS, Bhabananda; CHURCHMAN, Jock; LIU, YANJU; NAIDU, Ravi. Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 95-102, 2016.

SAHIN, O.; KAIVA, M.; SAKA, CAFER. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 116-117, p. 46-53, 2015.

SANTANA, Ana Cristina Sousa Gramoza Vilarinho; SOBRINHO, José Lamartine Soares; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti; NUNES, Livio Cesar Cunha. Obtaining the palygorskite:chitosan composite for modified release of 5-aminosalicylic acid. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, .1, p. 245-251, 2017.

SEN, Haluc; ERTURHAN, Sakip; SADIOGLU, Erkan; BAYRAK, Omer; SECKINER, I'ker. A comparison of efficacy of doxazosin 4 and 8 mg in medical expulsive therapy of distal ureteral stones: a prospective randomized clinical trial. **Urolithiasis**, p. 1-4, 2016.

SHAO, Liang; JI, Zhanyou; MA, Jianzhong; XUE, Chaohua; DENG, Fuquan. Morphology and interaction of nanocomposite foams formed with organo-palygorskite and ethylene-vinyl acetate copolymers. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 2, p. 413-429, 2017.

SHOUYONG, Zhou; XUE, Ailian; ZHANG, Yan; LI, Meisheng; LI, Kang; ZHAO, Yijiang; XING, Weihong. Novel polyamidoamine dendrimer-functionalized palygorskite adsorbents with high adsorption capacity for Pb^{2+} and reactive dyes. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 220-229, 2015.

SILVA, Ayres Fran da Silva. Atapulgita. **Cadernos de Prospecção**, v. 2, n. 1, p. 39-42, 2009.

SILVA, F. C. S.; SILVA, M. M. F.; LIMA, L. C. B.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHA, E. C. Integrating chloroethyl phosphate with biopolymer cellulose and assessing their potential for absorbing brilliant green dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3348-3356, 2016.

SILVA, J. C.; CAMACHO, A. N.; APAN, M. T. R.; VIDALES, V. G.; PALACIOS, E.; MONTOYA, A.; JÉSUS, E. R. Anti-inflammatory, anti-bacterial, and cytotoxic activity of fibrous clays. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 129, p. 1-6, 2015.

SILVA, J. S.; VILARINHO, A. C. S. G.; BARUD, H. S.; SILVA FILHO, E. C.; NUNES, L. C. C. Utilização de argilas fibrosas e tubulares para a liberação modificadas de fármacos: uma revisão. **Revista Matéria**, v. 21, n. 1, p. 204-212, 2016.

SILVA, Javiera Cervini; CAMACHO, Antonio Nieto; APAN, María Teresa Ramírez; VIDALES, Virginia Gómez; PALACIOS, Eduardo; MONTOYA, Ascención; JESÚS, Elba Ronquillo. Anti-inflammatory, anti-bacterial, and cytotoxic activity of fibrous clays. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 129, p. 106, 2015.

SILVA, L. C. A. Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, p. 70, 2010.

SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; OSAJIMA, J. A.; BEZERRA, R. D. S.; SILVA FILHO, E. C. Sorption of the anionic reactive red RB dye in cellulose: Assessment of kinetic, thermodynamic, and equilibrium data. **Open Chemistry Journal**, v. 13, p. 801-812, 2015.

SILVA, M. L. G.; FORTES, A. C.; TOMÉ, A. R.; SILVA FILHO, E. C.; FREITAS, R. M.; SOARES-SOBRINHO, J. L.; LEITE, C. M. S.; SOARES, M. F. R. The effect of natural and organophilic palygorskite on skin wound healing in rats. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 4, p. 729-736, 2013.

SILVA, Marcos Pereira; OLIVEIRA, Marília Evelyn Rodrigues; BATISTA, Francisco Marcos Costa; SANTOS, Maria Rita de Moraes Chaves; Fonseca, Maria Gardennia; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti. Organofuncionalization of natural palygorskite with ethylene sulfide in the absence of solvent. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 176-180, 2016.

SILVA, Marcos Pereira; SANTOS, Maria do Socorro Ferreira; SANTOS, Maria Rita de Moraes Chaves; SANTOS JÚNIOR, Luiz de Sousa; FONSECA, Maria Gardênnia; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti. Natural Palygorskite as an Industrial Dye Remover in Single and Binary Systems. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1232-1240, 2016.

SILVA. L. C. A. Obtenção e caracterização de nanocompósitos a base de polihidroxialcanoato/Atapulgita. 2010. p. 70. Dissertação. (Mestrado em Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

SMITH, Cherish Md.; KOLA, Maju Mathew. Evidence for Using Doxazosin in the Treatment of Posttraumatic Stress Disorder. **Psychiatric Annals**, v. 46, n. 9, p. 553-555, 2016.

SOBERANIS-MONFORTE, Genaro Antonio; GORDILLO-RUBIO, José Luis; GONZALEZ-CHI, Pedro Iván. Influence of Chemically Treated Palygorskite Over the Rheological Behavior of Polypropylene Nanocomposites. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, v. 16, n.4, 2015.

SRIPALAKIT, P.; NERHOM, P.; MAPHANTA, S. Bioequivalence evaluation of two formulations of doxazosin tablet in healthy thai male volunteers. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 31, p. 1035-1040, 2005.

SUAREZ. M; ROMERO. E. Macroscopic palygorskite from Lisbom Volcanic Complex. **European Journal of Mineralogy**, v. 18, p. 119–126, 2006.

TANG, Q.; YANG, Y.; WANG, F.; LIANG, X.; ZHANG, F.; LIANG, J. Effect of acid on surface properties of modified attapulgite and performance of styrene butadiene rubber filled by modified attapulgite. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v.6, n. 3, p. 231-237, 2014.

TANG, Qingguo; WANG, Fei; LIU, Xiaodong; TANG, Mengran; ZENG, Zhaogang; LIANG, Jinsheng; GUAN, Xueyang; WANG, Juan; MU, Xiaozhan. Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 175-181, 2016.

THE MERCK INDEX, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Thirteenth Edition, 2001

THIRÉ. R, M, S, M; ARRUDA. L, C, A; BARRETO. L, S. Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgite Nanocomposites. **Materials Research**, p. 340-344, 2011.

TIAN, G.; WANG, W.; KANG, Y.; WANG, A. Palygorskite in sodium sulphide solution via hydrothermal process for enhanced methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 417-423, 2016.

TIAN, Guangyan; WANG, Wenbo; ZONG, Li; KANG, Yuru; WANG, Aiqin. A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 376–385, 2016.

TSAI, Yo-Lin; CHANG, Po-Hsiang; GAO, Zong-You; XU, Xiao-Yuan; CHEN, Yan Xin; WANG, Zheng-Hong; YING-YANG, Zheng; WANG, Tzu-Hao; JEAN, Jiin-Shuh; ZHAOHUI, Li; JIANG, Wei-Teh. Amitriptyline removal using palygorskite clay. **Chemosphere**, v. 155, p. 292-299, 2016.

UDDIN, Mohammad Kashif. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

UMEMURA, Y.; SHINOHARA, E.; SCHOONHEYDT, R. A. Preparation of Langmuir–Blodgett films of aligned sepiolite fibers and orientation of methylene blue molecules adsorbed on the film. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 9804–9810, 2011.

VERSMISSEN, Jorie; KOCH, Birgit C. P.; ROOFHOOFT, Daniella W. E.; BOSCH-DIJKSMAN, Willemijn Tem; MEIRACKER, Antos H. Van den; HANFF, Lidwien M.; VISSER, Willy. Doxazosin treatment of pheochromocytoma during pregnancy: placental transfer and disposition in breast milk. **British Journal of Clinical Pharmacology**, v. 82, p. 568-569, 2016.

VILARINHO, A. C. S. G. Obtenção de compósitos palygorskita/quitosana para a liberação modificada da mesalazina. 2015, p. 78. Dissertação. (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2015.

WANG, W.; TIAN, G.; DANDA, W.; ZHIFANG, Z.; KANG, Y.; ZONG, L.; WANG, A. All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as highefficient adsorbents. **Scientific Reports**, p. 1-14, 2016.

WANG, Wenbo; TIAN, Guangyan; ZHANG, Zhifang; Wang, Aiqin. A simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high-efficient adsorption of Methylene blue and Cu (II) ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 228-238, 2015.

WANG, Wenbo; WANG, Fangfang; KANG, Yuru; WANG, Aiqin. Nanoscale dispersion crystal bundles of palygorskite by associated modification with phytic acid and high-pressure homogenization for enhanced colloidal properties. **Powder Technology**, v. 269, p. 85-92, 2015.

WANG, X.; LU, S.; GAO, C.; XU, X.; ZHANG, X.; BAI, X.; LIU, M.; WU, L. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, n. 15, p. 404-414, 2014.

WANG, C.; WUA, Q.; LIU, F.; ANA, J.; LU, R.; XIE, H.; CHENG, R. Synthesis and characterization of soy polyol-based polyurethane nanocomposites reinforced with silylated palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 246–252, 2014.

WELTMANN, K.D.; BRANDENBURG, R.; WOEDTKE, T. V.; EHLBECK, J.; FOEST, R.; STIEBER, M.; KINDEL, E. Antimicrobial treatment of heat sensitive products by miniaturized atmospheric pressure plasma jets (APPJs). **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 19, 2008.

WINTERS, H.F. The growth of nitrided surface layers by ion bombardment. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 11, p. 4809 -4811, 1972.

WU, XX. P.; U, Y. Q.; ZHANG, L.; WU, Y. C.; GAO, P. Adsorption of low-concentration methylene blue onto a palygorskite/carbon composite. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 1, p. 71-78, 2015.

WU, Y.; ZHOU, N.; LI, W.; GU, H.; FAN, Y.; YUAN, J. Long-term and controlled release of chlorhexidine copper (II) from organically modified montmorillonite (OMMT) nanocomposites. **Materials Science and Engineering C**, 33, 752-757, 2013.

XAVIER, K. C. M., SANTOS, M. S. F., SANTOS, M. R. M. C., OLIVEIRA, M. E. R., CARVALHO, M. W. N. C., OSAJIMA, J. A., SILVA FILHO, Edson Cavalcanti. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition, **Materials Research**, n. 17, p. 3-8, 2014.

XAVIER, K. C. M., SILVA FILHO, E. C., SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; LUZ, A. B. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI, v. 5, n. 8, **HOLOS**, 2012.

XAVIER, Katiane Cruz Magalhães; SANTOS, Maria do Socorro Ferreira, SANTOS, Maria Rita de Moraes Chaves; LUZ, Adão Benvindo; BRASILEIRO, Luzana Leite; CARVALHO, Maria Wilma Nunes Cordeiro; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti. Thermal activation of palygorskite at different temperatures. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 47-51, 2014.

XAVIER. K, C, M; SANTOS. M, S,F; OSAJIMA. J, A; LUZ. A, B; FONSECA. M, G, F; SILVA FILHO. E, C. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 338–347, 2016.

Xi He; Aidong Tang; Huaming Yang; Jing Ouyang. Synthesis and catalytic activity of doped TiO₂-palygorskite composites. **Applied Clay Science**, Vol 53, p 80-84, 2011.

YE, H., CHEN, F., SHENG, Y., SHENG, G., FU, J.; Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 283-290, 2006.

ZHANG, J.; CAI, D.; ZHANG, G.; CAI, C.; ZHANG, C.; QIU, G.; ZHENG, K.; WU, Z. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiporous palygorskitemodified by ion beambombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength. **Applied Clay Science**, v. 84, p. 137-143, 2013.

ZHANG, Y.; WANG, W.; ZHANG, J.; LIU, P.; WANG, A. A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 390-398, 2015.

ZHANG, Yihe; YU, Chunxiao; HU, Pan; TONG, Wang Shu; LV, Fengzhu; CHU, Paul K.; WANG, Heli. Mechanical and thermal properties of palygorskite poly(butylene succinate) nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 96-102, 2016.

ZHANG, Z.; WANG, W.; WANG, A. Effects of solvothermal process on the physicochemical and adsorption characteristics of palygorskite. **Applied Clay Science**, p. 230-237, 2015.

ZHANG. Y; ZHANG.J; WANG. A. Facile preparation of stable palygorskite/methyl violet/SiO₂ "Maya Violet" pigment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 254-263, 2015.

ZHAOHUI, Liiiuui; FITZGERALD, Nicole M.; JIANG, Wei-Teh. Palygorskite for the uptake and removal of pharmaceuticals for wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 80-87, 2016.