



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Ilha Solteira

ANILSON MATEUS LIMA JUNIOR

**Modificação de nanoargila visando à obtenção de propriedades
magnéticas para possível uso em remediação de água contaminada por
corante azul de metileno**

Ilha Solteira

2024



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANILSON MATEUS LIMA JUNIOR

Modificação de nanoargila visando à obtenção de propriedades magnéticas para possível uso em remediação de água contaminada por corante azul de metileno

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos materiais.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada.
Orientador

Ilha Solteira – SP
Agosto/2024

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

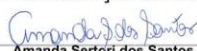
L732m Lima Junior, Anilson Mateus.
Modificação de nanoargila visando à obtenção de propriedades magnéticas para possível uso em remediação de água contaminada por corante de azul de metileno / Anilson Mateus Lima Junior. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2024
63 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2024

Orientador: Fauze Ahmad Aouada

Inclui bibliografia

1. Argila magnética. 2. Remediação ambiental. 3. Azul de metileno.


Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9061
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

IMPACTOS DA PESQUISA

A utilização de argila com nanopartículas de ferro em pesquisas para o tratamento de efluentes apresenta um impacto ambientalmente positivo. Essa abordagem combina as propriedades adsorventes da argila, com a resposta magnética das nanopartículas de ferro de remover impurezas, oferecendo vários benefícios. As nanopartículas de ferro adsorvem contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes, como metais pesados, corantes e compostos orgânicos. A combinação de argila e nanopartículas de ferro pode aumentar a eficiência do processo de remoção de impurezas, tornando-o mais rápido e eficaz, além da possibilidade de reutilização deste material adsorvente após sua aplicação. Além disso, a argila é um material natural e acessível, enquanto as nanopartículas de ferro podem ser sintetizadas a baixo custo. A adsorção de impurezas na argila e nas nanopartículas de ferro também reduz a quantidade de resíduos gerados durante o tratamento. No entanto, é importante considerar fatores como a estabilidade das nanopartículas, a toxicidade residual e os impactos ambientais antes de implementar essa técnica em larga escala. Pesquisas adicionais são importantes para avaliar completamente os benefícios e riscos desta aplicação proposta.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Modificação de nanoargila visando à obtenção de propriedades magnéticas para possível uso em remediação de água contaminada por corante azul de metileno.

AUTOR: ANILSON MATEUS LIMA JUNIOR

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Dra. CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO (Participação Virtual)
Universidade Federal do Paraná - UFPR



Documento assinado digitalmente
CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO
Data: 02/09/2024 16:32:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ilha Solteira, 30 de agosto de 2024

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pelas inúmeras bênçãos e por ter colocado pessoas incríveis em minha vida que me ajudaram até aqui.

A minha mãe e avó, Eunice e Justa, por todo o apoio incondicional que me deram ao longo dos anos de estudo, sou grato por todo amor, paciência e dedicação que vocês me proporcionaram. Muito obrigado por serem minhas maiores inspirações e por me ajudarem a alcançar meus sonhos.

As minhas irmãs, Stefany, Evillyn e Sayuri, vocês trouxeram alegria e leveza aos meus dias, e seu incentivo constante foi fundamental para que eu pudesse seguir em frente.

A minha família pelo apoio e amor incondicional que sempre me deram. Cada um de vocês teve um papel fundamental na minha jornada. Obrigado por serem minha base e por estarem sempre ao meu lado.

Ao Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), o melhor grupo do PPGCM-FEIS. Aos meus amigos do GCNH, Fabricio, Denis, Sidney, Giovany, Gustavo, Lacan, Luisa, Rafaela e Julia, muito obrigado apoio e companheirismo, aprendi muito com vocês.

A Prof. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada por todo apoio, carinho e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada pela orientação e paciência. Reconheço que foi um desafio do início ao fim, uma verdadeira luta, mas finalmente chegamos ao fim. Sou imensamente grato.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Meu agradecimento também se estende aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química (DFQ) da FEIS.

Ao Instituto Senai de Inovação em Biomassa pelo acesso às instalações dos laboratórios. Um agradecimento especial a analista do laboratório de análises instrumentais, Melina.

A CAPES, FAPESP e ao CNPQ pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Al – Alumínio

AlO_4 – Tetraedro de oxialuminato

BET – Brunauer–Emmett–Teller

Ca^{2+} – Cátion cálcio

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ – Fórmula molecular do azul de metileno

Cl^- – Íon cloreto

Cloisite Na^+ – Nanoargila sódica da família das esmectitas

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DRX – Difração de Raios X

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Fe^{2+} – Cátion ferroso

Fe^{3+} – Cátion férrico

Fe_3O_4 – Magnetita

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

MB – Azul de metileno (Methylene Blue)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg^{2+} – Cátion magnésio

Na^+ – Cátion sódio

nm – Nanômetro

N_2 – Nitrogênio

OH^- – Íon hidroxila

$\bullet\text{OH}$ – Radical hidroxila

POAs – Processos Oxidativos Avançados

SiO_4 – Tetraedro de oxissilicato

TG – Análise Termogravimétrica

TiO_2 – Dióxido de titânio

UV – Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno.....	17
Figura 2 – Estrutura representativa da montmorilonita Cloisita-Na ⁺	25
Figura 3 – Estrutura cristalográfica da magnetita (Fe ₃ O ₄).....	27
Figura 4 – Curvas de distribuição de tamanho para as argilas Cloisita-Na ⁺ e Cloisita-Mag.....	38
Figura 5 – Valores de potencial Zeta obtidos para as argilas Cloisita-Na ⁺ e Cloisita-Mag.....	39
Figura 6 – Difrátogramas de raios-X das amostras de argilas Cloisita-Na ⁺ e Cloisita-Mag.....	40
Figura 7 – Comparativo entre os espectros de FTIR da Cloisita-Na ⁺ e Cloisita-Mag.....	42
Figura 8 – Curva TG da amostra de Cloisita-Na ⁺	44
Figura 9 – Curva TG da amostra de Cloisita-Mag.....	45
Figura 10 – Micrografias eletrônicas obtidas por MEV da nanoargila (a e b) e da nanoargila magnética (c e d).....	46
Figura 11 - Dependência do volume adsorvido em função da pressão relativa para a argila Cloisita-Na ⁺	50
Figura 12 – Dependência do volume adsorvido em função da pressão relativa para a argila Cloisita-Mag.....	50
Figura 13 – Variação da concentração do corante azul de metileno em água em função do tempo utilizando Cloisita-Mag como material adsorvente.....	52
Figura 14 – Curva de calibração do corante azul de metileno em água.....	53
Figura 15 – Dependência da porcentagem de remoção de corante azul de metileno em função de sua concentração utilizando Cloisita-Mag como material adsorvente.....	54
Figura 16 – Dependência da quantidade de corante adsorvida em função da concentração de corante em solução.....	56
Figura 17 – Dependência da quantidade de corante adsorvida em função da massa de argila utilizada como material adsorvente de azul de metileno.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Desempenho de diferentes argilas magneticamente modificadas na adsorção de corante.....	31
Tabela 2 – Principais picos de difração obtidos a partir do difratograma de difração de raios-X da Cloisita-Na ⁺	41
Tabela 3 – Valores de área superficial, volume e raio de poros obtidos a partir de análises de BET.....	51
Tabela 4 – Valores de massa de Cloisita-Mag e das concentrações de corante azul de metileno utilizados.....	54
Tabela 5 – Valores de massa de Cloisita-Mag, concentrações de corante azul de metileno utilizados e percentagem de remoção.....	55
Tabela 6 – Valores de massa de Cloisita-Mag, concentrações de corante azul de metileno e percentagem de remoção.....	56

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a modificação da nanoestrutura de uma nanoargila específica, a Cloisita- Na^+ , visando a inserção de propriedades magnéticas. Essa abordagem visa aprimorar a capacidade de recuperação e reutilização da nanoargila em processos de tratamento de águas contaminadas. O corante azul de metileno foi utilizado como um corante modelo por ser amplamente utilizado na indústria têxtil. A validação e caracterização das amostras resultantes foram estudadas por meio da aplicação de técnicas analíticas, incluindo TG, DLS, FTIR, DRX, UV-Vis, MEV e Fisissorção. Estas técnicas desempenham um papel fundamental na avaliação das propriedades e morfologia das amostras, contribuindo para uma compreensão mais profunda das interações entre a nanoargila e as nanopartículas magnéticas. Os resultados demonstraram tamanho médio de aproximadamente 108 nm e 80 nm para *clusters* de argilas pura e modificada, indicando diminuição do espaçamento interlamelar das plaquetas de argila após a modificação química. Os resultados de DLS demonstraram que as dispersões de ambas as argilas são termodinamicamente estáveis, apresentando valores para Cloisita- Na^+ e Cloisita-Mag em torno de -33 mV e -42 mV, respectivamente. A partir de análises de BET, concluiu-se que a área superficial e volume de poros após a magnetização da nanoargila, aumentaram aproximadamente 190 % e 170%, respectivamente. Os ensaios de remoção de corante azul de metileno demonstraram a alta eficiência de adsorção da argila magnética, alcançando aproximadamente 100% de remoção em menos de 1 hora de estudo. Diante dos resultados obtidos, é possível concluir que as argilas magnéticas estudadas apresentam alto potencial de aplicação em sistemas de remediação de águas contaminadas por corantes catiônicos.

Palavras-chaves: argila magnética; remediação ambiental; azul de metileno.

Abstract

The present work aims to modify the nanostructure of a specific nanoclay, Cloisite- Na⁺, aiming to introduce magnetic properties. This approach aims to improve the recovery and reuse capacity of nanoclay in contaminated water treatment processes. The validation and characterization of the resulting samples were studied through the application of analytical techniques, including TG, DLS, FTIR, XRD, UV-Vis spectroscopy, SEM and Fisiosorption. These techniques play a fundamental role in evaluating the properties and morphology of samples, contributing to a deeper understanding of the interactions between nanoclay and magnetic nanoparticles. The results demonstrated the average size of approximately 108 nm and 80 nm for pure and modified clay clusters, indicating a decrease in the interlayer spacing of the clay platelets after the chemical modification. The DLS results demonstrated that the dispersions of both clays are thermodynamically stable, presenting values for Cloisite-Na⁺ and Cloisite-Mag around -33 mV and – 42 mV, respectively. Methylene blue dye removal tests demonstrated the high adsorption efficiency of magnetic clay, reaching approximately 100% removal in less than 1 hour of adsorption. From BET technique, it was possible to conclude that the surface area and volume of pores after magnetization increased around 190 % and 170 %, respectively. Given the results obtained, it is possible to conclude that the magnetic clays studied have high potential for application in remediation systems for water contaminated by cationic dyes.

Keywords: magnetic clay; environmental remediation; methylene blue.

SUMÁRIO

1. Introdução	14
2. Revisão teórica	16
2.1. Panorama da Contaminação por Corantes Têxteis.....	16
2.2. Azul de Metileno	16
2.3. Limitações dos Métodos Convencionais de Tratamento de Água	17
2.4. Técnicas Convencionais e Avançadas de Tratamento de Efluentes com Corantes	18
2.5. Materiais Adsorventes para Remoção de Corantes	19
2.5.1. Zeólitas.....	20
2.5.2. Quitina e Quitosana.....	20
2.5.3. Carvão Ativado.....	21
2.5.4. Argilas Naturais.....	22
2.5.4.1. Montmorilonita	22
2.5.4.2. Argilas organofílicas.....	23
2.5.4.2.1. Laponita	23
2.5.4.2.2. Hectorita	24
2.5.4.2.3. Saponita	24
2.6. Argila Cloisita- Na^+ e Derivados Organofílicos	25
2.7. Modificação Magnética de Argilas.....	26
2.7.1. Fundamentos do Processo de Magnetização	27
2.8. Métodos de Síntese de Argilas Magnéticas.....	28
2.9. Propriedades e Aplicações das Argilas Magnéticas	29
2.10. Aplicações em Sistemas Baseados em Cloisita- Na^+	29
2.11. Desempenho Comparado de Diferentes Sistemas Argilosos Magnetizados.....	30
2.12. Estudos de Caso e Dados Cinéticos	31
3. Objetivos gerais	32
3.1. Objetivos específicos	32
4. Justificativas	33
5. Procedimento Experimental.....	34
5.1 Modificação da nanoargila para obtenção de propriedades magnéticas	34
5.2. Caracterização.....	34

5.2.1. Distribuição de tamanho hidrodinâmico, índice de polidispersão e potencial zeta	34
5.2.2. Difração de raios-X (DRX).....	35
5.2.3. Testes qualitativos de atração magnética	35
5.2.4. Aplicabilidade das nanopartículas magnéticas	35
5.2.5. Análise Termogravimétrica (TG)	36
5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
5.2.7. Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	36
5.2.8. Análise de Área Superficial Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET)	37
6. Resultados e discussão	38
6.1 Caracterização da modificação química da argila	38
6.1.1 Distribuição de tamanho hidrodinâmico, índice polidisperso e potencial Zeta	38
6.1.2 Difração de raios-X (DRX).....	40
6.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
6.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)	43
6.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
6.1.6 Fisissorção.....	49
6.2. Aplicabilidade das nanopartículas magnéticas.....	51
7. Conclusões.....	58
Referências.....	59

1. Introdução

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água e geradoras de efluentes contaminados no mundo. Estima-se que cerca de 10 a 15% dos corantes utilizados no processo de tingimento sejam liberados diretamente em efluentes, resultando em grandes volumes de águas residuais altamente poluídas. Estes efluentes são caracterizados por alta carga orgânica, sólidos suspensos, alcalinidade elevada e, principalmente, coloração intensa, que dificulta a penetração da luz solar nos corpos hídricos, afetando a fotossíntese e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Além disso, os corantes sintéticos apresentam estruturas químicas complexas e estáveis, compostas por anéis aromáticos e grupos cromóforos, o que dificulta sua biodegradação natural e aumenta sua persistência no ambiente [1,2].

Dentre os diversos corantes empregados, o azul de metileno é um corante catiônico da classe das fenotiazinas, amplamente utilizado na indústria têxtil para tingimento de algodão, lã e seda, além de aplicações em biologia e medicina, como corante vital e antisséptico. Devido à sua solubilidade em água e alta estabilidade química, o azul de metileno é comumente utilizado como composto modelo em estudos de remoção de corantes em efluentes [3,4].

Sua estrutura química ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), com massa molecular de 319,85 g/mol e diâmetro molecular aproximado de 0,8 nm, permite sua adsorção em poros com diâmetros superiores a 1,3 nm. A presença do azul de metileno em corpos hídricos reduz a transparência da água, interfere na penetração da luz solar e causa toxicidade para micro e macroorganismos aquáticos, representando um grave risco ambiental [2,5].

Diversos métodos têm sido estudados para a remoção do azul de metileno de águas residuais, como processos físico-químicos (coagulação, oxidação, filtração, fotocatalise) e biológicos. Entretanto, a adsorção tem se destacado por sua simplicidade, eficiência e custo relativamente baixo, além de permitir regeneração do adsorvente [6].

Dentre os materiais mais promissores como adsorventes, destacam-se as argilas naturais e nanoargilas, como a montmorilonita ($Cloisita-Na^+$), por sua estrutura lamelar, alta área superficial e capacidade de troca iônica [7]. No

entanto, a dificuldade de recuperação desses materiais finos após o uso limita sua aplicação em escala industrial.

Uma alternativa eficiente é a modificação magnética dessas argilas, com a incorporação de óxidos de ferro, como o Fe_3O_4 , formando nanocompósitos magneticamente separáveis. Essa abordagem permite a separação do adsorvente por meio de campos magnéticos externos, facilitando a regeneração e diminuindo o custo operacional [8,9].

Estudos recentes mostram que esses nanocompósitos apresentam elevada capacidade de remoção de azul de metileno, estabilidade em múltiplos ciclos de uso e rápida adsorção. Por exemplo, Chang et al. [8] desenvolveram um nanocompósito Fe_3O_4 /montmorilonita que removeu 99,5% do azul de metileno em 25 minutos, mantendo eficiência superior a 83% após cinco reutilizações. Li et al. [9] e Wang et al. [10] também relataram elevada eficiência de remoção com nanocompósitos magnéticos, incluindo propriedades fotocatalíticas adicionais em alguns casos.

2. Revisão teórica

2.1. Panorama da Contaminação por Corantes Têxteis

A indústria têxtil é responsável por aproximadamente 20% da poluição hídrica global, gerando grandes volumes de águas residuais contaminadas com corantes sintéticos, cuja presença representa uma das principais fontes de impacto ambiental. Estima-se que entre 10 a 15% dos corantes aplicados nos processos de tingimento não se fixam às fibras têxteis e são descartados diretamente no meio ambiente, causando severas alterações na qualidade da água e ameaçando os ecossistemas aquáticos [1,10].

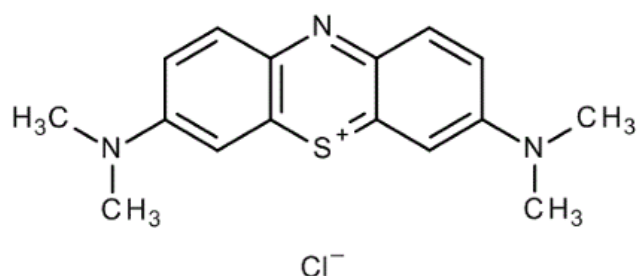
Quimicamente, esses corantes possuem estruturas aromáticas conjugadas, com grupos cromóforos como azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) e nitro ($-\text{NO}_2$), além de grupos auxocromos, como amino ($-\text{NH}_2$), hidroxila ($-\text{OH}$) e sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$), que conferem elevada estabilidade térmica, fotoquímica e resistência à biodegradação [3,5,11]. Essa estabilidade química dificulta sua remoção por processos biológicos convencionais, contribuindo para a sua persistência no ambiente.

Os efluentes da indústria têxtil apresentam também altos valores de demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO), sais dissolvidos, metais pesados e surfactantes, que, em conjunto com os corantes, reduzem significativamente a penetração da luz solar na água. Isso interfere diretamente na fotossíntese aquática, comprometendo a atividade das algas e plantas subaquáticas, além de desequilibrar as cadeias alimentares e a biodiversidade dos ecossistemas afetados [3,10].

2.2. Azul de Metileno

Entre os diversos corantes estudados, o azul de metileno (MB) destaca-se por suas propriedades químicas e ambientais. Trata-se de um composto pertencente à classe das fenotiazinas, com fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ e massa molar de 319,85 g/mol [4]. A Figura 1 apresenta a estrutura química do MB, evidenciando seu caráter catiônico, com grupos funcionais que favorecem a interação eletrostática com superfícies carregadas negativamente, como as de argilas naturais.

Figura 1 – Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Adaptado de [4].

Esse caráter catiônico, aliado ao seu diâmetro molecular de aproximadamente 0,8 nm, permite a adsorção eficiente em poros maiores que 1,3 nm [4,5]. No ambiente aquático, o MB é reconhecido por causar toxicidade aguda e crônica a diversos organismos, incluindo microalgas, peixes e invertebrados, além de inibir processos fotossintéticos naturais e alterar a microbiota nativa dos corpos d'água.

Sua resistência à degradação química e enzimática o torna um contaminante persistente, reforçando a necessidade de métodos eficientes para sua remoção em sistemas de tratamento de efluentes [3,9]. Além dos impactos ambientais, muitos corantes sintéticos, especialmente os do tipo azo, são classificados como mutagênicos, carcinogênicos e genotóxicos, representando riscos à saúde humana quando presentes em níveis elevados nas águas residuais [5,7].

2.3. Limitações dos Métodos Convencionais de Tratamento de Água

Os métodos convencionais de tratamento de água, como coagulação, floculação, oxidação avançada, fotocatalise, ozonização e processos biológicos, apresentam limitações para remoção eficiente de corantes, sobretudo em razão da formação de subprodutos tóxicos, altos custos operacionais e eficiência variável conforme a concentração do corante [2,3,7]. Nesse contexto, a adsorção tem se destacado como uma das técnicas mais promissoras, por sua eficiência, baixo custo, simplicidade operacional e possibilidade de regeneração do material adsorvente [6,8].

A utilização de adsorventes naturais, como argilas e resíduos agrícolas, tem sido amplamente estudada, devido à sua abundância, baixo custo e capacidade de adsorção significativa. Contudo, a recuperação desses adsorventes após o uso representa um desafio para aplicação prática em larga escala [6–8].

Dessa forma, o desenvolvimento de materiais adsorventes magneticamente modificados, que possam ser facilmente recuperados via campo magnético após a adsorção, surge como uma alternativa eficiente para reduzir custos e riscos ambientais associados à remoção de corantes como o azul de metileno.

2.4. Técnicas Convencionais e Avançadas de Tratamento de Efluentes com Corantes

O tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos envolve processos complexos, pois esses compostos apresentam estruturas químicas estáveis, frequentemente baseadas em anéis aromáticos conjugados e grupos cromóforos resistentes à degradação [1]. Os métodos convencionais englobam processos físico-químicos como coagulação-floculação, precipitação e adsorção, e tratamentos biológicos. A coagulação-floculação utiliza agentes coagulantes (como sulfato de alumínio ou policloreto de alumínio) que neutralizam cargas elétricas das partículas e corantes, promovendo aglomeração e sedimentação. No entanto, a eficiência é limitada para corantes hidrossolúveis e pode resultar na geração de lodos tóxicos que requerem disposição adequada [2,3].

A adsorção em carvão ativado é amplamente adotada por sua capacidade de adsorver moléculas orgânicas via interações físicas (forças de van der Waals) e químicas (ligações π - π , interações hidrofóbicas). Contudo, o elevado custo e a dificuldade de regeneração tornam sua aplicação em larga escala limitada [4,5]. Por sua vez, os tratamentos biológicos empregam microrganismos capazes de degradar matéria orgânica, mas a resistência estrutural dos corantes, especialmente os azo e fenotiazinas, dificulta a quebra das ligações azo ($-N=N-$) e dos anéis aromáticos, o que resulta em baixa eficiência e formação potencial de intermediários tóxicos [6,7].

Como alternativa, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm ganhando destaque por sua capacidade de mineralizar corantes. Esses processos envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos, capazes de atacar as ligações cromóforas e romper as estruturas aromáticas. Técnicas como ozonização, oxidação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotocatálise com semicondutores (TiO_2) e plasma avançado têm se mostrado eficazes na degradação de corantes complexos [8,9]. Por exemplo, a reação Fenton gera radicais $\bullet\text{OH}$ via reação entre peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, promovendo oxidação não seletiva de moléculas orgânicas [10]. Entretanto, esses métodos exigem controle rigoroso de parâmetros como pH, temperatura e concentração de reagentes para maximizar eficiência e minimizar a formação de subprodutos tóxicos [11].

A adsorção continua sendo uma técnica prática e eficiente, principalmente com o desenvolvimento de adsorventes modificados. Nanoargilas, devido à sua estrutura lamelar e alta capacidade de troca catiônica, adsorvem eficazmente corantes catiônicos como o azul de metileno via interações eletrostáticas, intercalação e forças de van der Waals [12,13].

Por outro lado, a recuperação desses adsorventes após uso é um desafio significativo, o que motivou a modificação magnética dos materiais para possibilitar sua separação rápida e reutilização por meio de campos magnéticos externos, reduzindo custos operacionais e impactos ambientais [14,15].

2.5. Materiais Adsorventes para Remoção de Corantes

A remoção de corantes sintéticos de efluentes industriais é uma preocupação ambiental significativa, dado seu potencial tóxico, estabilidade química e persistência em ambientes aquáticos. Nesse contexto, diversos materiais adsorventes naturais e modificados têm sido estudados com o objetivo de proporcionar soluções eficientes, economicamente viáveis e ecologicamente sustentáveis. Entre os principais grupos destacam-se as zeólitas, os biopolímeros naturais como quitina e quitosana, o carvão ativado e as argilas naturais, incluindo a montmorilonita, cada um com mecanismos de adsorção específicos relacionados à sua composição e estrutura química.

2.5.1. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos naturais ou sintéticos, com estrutura cristalina altamente ordenada composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interligados por oxigênio, formando uma rede tridimensional com canais e cavidades de tamanho molecular definido. A substituição isomórfica do silício por alumínio gera uma carga negativa fixa na estrutura, compensada por cátions intercambiáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) que conferem propriedades de troca iônica [16,17]. Essa carga negativa permanente permite a adsorção eletrostática de corantes catiônicos, como o azul de metileno, por atração dos grupos cromóforos carregados positivamente.

Além disso, a microporosidade característica das zeólitas possibilita a adsorção seletiva, onde o tamanho dos poros pode restringir a entrada de moléculas maiores, aumentando a seletividade do processo [18]. A elevada área superficial (que pode variar entre 400 a 800 m^2/g) e a estabilidade térmica e química tornam as zeólitas materiais robustos para aplicação em tratamentos industriais. Avanços recentes incluem a funcionalização dessas estruturas com nanopartículas magnéticas, como óxido de ferro (Fe_3O_4), que conferem propriedades magnéticas e catalíticas, facilitando a recuperação do adsorvente e promovendo a degradação oxidativa dos corantes adsorvidos [19,20]. Tais modificações aumentam a capacidade de remoção e possibilitam processos híbridos de adsorção e degradação.

2.5.2. Quitina e Quitosana

A quitina é um polissacarídeo estrutural abundante na natureza, composto por unidades repetidas de N-acetil-D-glucosamina ligadas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas, que conferem rigidez e resistência mecânica ao polímero. A presença de grupos funcionais hidroxila ($-\text{OH}$) e amida ($-\text{NH}-\text{CO}-$) possibilita a formação de ligações de hidrogênio e interações complexantes com íons metálicos e moléculas orgânicas [21]. A quitosana, derivada da desacetilação parcial da quitina, apresenta grupos amino livres ($-\text{NH}_2$), que se protonam em meio ácido, formando grupos amônio ($-\text{NH}_3^+$), essenciais para a adsorção eletrostática de corantes aniônicos.

A estrutura polimérica da quitosana, com suas cadeias flexíveis e grupos funcionais ativos, permite múltiplos mecanismos de adsorção: interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e complexação química, ampliando seu espectro de aplicação para diferentes classes de corantes e contaminantes [22,23]. Além disso, a quitosana é biodegradável, biocompatível e apresenta baixa toxicidade, sendo ambientalmente favorável. Estudos recentes demonstram que a modificação química da quitosana, como a introdução de grupos sulfonato, carboxilato ou a incorporação de nanopartículas magnéticas, melhora significativamente sua capacidade adsorvente e facilita a separação pós-tratamento, tornando-a um material versátil para processos de remediação [24,25].

2.5.3. Carvão Ativado

O carvão ativado é um adsorvente amplamente utilizado devido à sua alta área superficial específica, que pode ultrapassar 1000 m²/g, e à sua estrutura microporosa e mesoporosa que permite a adsorção eficiente de moléculas orgânicas diversas [26]. Sua matriz é constituída principalmente por carbono aromático com arranjos hexagonais desordenados, que conferem uma ampla gama de interações físicas e químicas, incluindo forças de van der Waals, ligações π - π e interações com grupos funcionais presentes no carvão, como fenóis, quinonas, lactonas e grupos carboxílicos [27,28].

A diversidade de poros (microporos <2 nm, mesoporos entre 2-50 nm e macroporos >50 nm) possibilita a adsorção de moléculas de diferentes tamanhos e formatos, inclusive corantes de estrutura complexa. O carvão ativado pode ser modificado por tratamentos químicos (ácidos, bases, agentes oxidantes) para introduzir ou alterar grupos funcionais superficiais, aumentando a seletividade e a capacidade adsorvente para determinados poluentes [27,28]. A regeneração do carvão ativado é uma característica importante para seu reaproveitamento em processos industriais, contribuindo para a sustentabilidade do tratamento.

2.5.4. Argilas Naturais

As argilas naturais são minerais lamelares classificados como silicatos hidratados de alumínio e magnésio, cuja estrutura cristalina é formada por camadas tetraédricas de sílica (SiO_4) ligadas a camadas octaédricas de alumínio (AlO_6) ou magnésio (MgO_6). A substituição isomórfica de alguns cátions na rede gera uma carga negativa permanente, compensada por cátions móveis (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) localizados na região interlamelar, conferindo alta capacidade de troca catiônica e grande área superficial [29,30].

Minerais como a caulinita e a esmectita apresentam propriedades adsorventes que envolvem interações eletrostáticas entre as cargas negativas das camadas e os grupos carregados positivamente dos corantes catiônicos, além da capacidade de intercalação, que permite a inserção de moléculas entre as camadas, aumentando a capacidade de retenção [31]. Essas argilas possuem ainda uma grande plasticidade e capacidade de inchar, fatores que influenciam na adsorção e no comportamento em sistemas aquosos.

2.5.4.1. Montmorilonita

A montmorilonita é uma argila do grupo das esmectitas, caracterizada por uma estrutura em camadas com alta capacidade de troca catiônica e grande área superficial específica, o que a torna especialmente eficiente na adsorção de corantes sintéticos, principalmente os catiônicos como o azul de metileno. A sua estrutura lamelar permite a intercalação de moléculas entre suas camadas, aumentando a capacidade de adsorção [8]. Além disso, a modificação da montmorilonita com nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) tem sido amplamente estudada, pois possibilita a recuperação magnética do adsorvente após o processo, além de promover a degradação catalítica dos corantes adsorvidos, integrando adsorção e oxidação [9,10].

As propriedades físico-químicas da montmorilonita, como pH, carga superficial e capacidade de inchamento, influenciam diretamente sua performance na remoção de corantes. Estudos indicam que o tratamento da montmorilonita para aumentar a hidrofobicidade e a funcionalização química

pode ampliar seu espectro de aplicação, incluindo corantes aniônicos e moléculas orgânicas complexas [8].

As argilas naturais, embora efetivas, apresentam limitações quanto à afinidade por compostos orgânicos hidrofóbicos, o que motivou o desenvolvimento das argilas organofílicas, cuja modificação por intercalação de compostos orgânicos aumenta significativamente a afinidade por poluentes orgânicos.

2.5.4.2. Argilas organofílicas

Argilas organofílicas são materiais obtidos a partir da modificação de argilas naturais lamelares por meio da troca dos cátions inorgânicos interlamelares (como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) por íons orgânicos, em especial sais de amônio quaternário de cadeia longa. Essa modificação promove uma transformação da natureza hidrofílica das argilas para um caráter hidrofóbico, permitindo maior afinidade com poluentes orgânicos como corantes aromáticos, pesticidas, fármacos e hidrocarbonetos. As alterações estruturais incluem aumento da distância interlamelar (d_{001}), reatividade de superfície e propriedades texturais (área superficial, volume de poros), ampliando o potencial de adsorção desses materiais [32].

A modificação organofílica também permite posterior funcionalização com nanopartículas metálicas, como óxidos de ferro, zinco ou manganês, para a produção de nanocompósitos magnéticos, o que viabiliza a recuperação e reutilização dos adsorventes por separação magnética, elevando sua aplicabilidade ambiental [33]. A seguir, são detalhadas as principais argilas organofílicas utilizadas na literatura recente para remoção de corantes, com destaque para o azul de metileno.

2.5.4.2.1. Laponita

A laponita é uma argila sintética do tipo 2:1 com fórmula química $\text{Na}^+_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^-_{0,7}$, caracterizada por cristais discoides com diâmetros entre 20 e 30 nm e espessura inferior a 1 nm. Apresenta alta

dispersibilidade em meio aquoso, formando soluções coloidais transparentes e estáveis. A modificação com surfactantes como CTAB, DDA (dicetildimetilamônio) ou BAC permite ampliação do espaçamento basal para até 26–30 Å, aumentando a capacidade de adsorção para corantes orgânicos [34].

Estudos relatam capacidades de adsorção superiores a 200 mg·g⁻¹ para azul de metileno, principalmente por interação hidrofóbica e formação de micelas interlamelares [35]. A presença de grupos silanol nas extremidades permite a funcionalização com nanopartículas de Fe₃O₄ ou ZnO, o que tem sido explorado na produção de nanocompósitos magnéticos de alta eficiência, com recuperação acima de 90% após cinco ciclos [36].

2.5.4.2.2. Hectorita

A hectorita é uma esmectita trioctaédrica composta por camadas tetraédricas de SiO₄ e camadas octaédricas de MgO₆, com substituições isomórficas de Li⁺ no octaedro. A fórmula geral é Na_{0.3}(Mg_{2.7}Li_{0.3})Si₄O₁₀(OH)₂. Apresenta alta cristalinidade, superfície específica entre 100–300 m²·g⁻¹, e CTC entre 100–120 meq·100g⁻¹. A modificação com sais de amônio confere espaçamentos de até 29 Å e favorece a adsorção de moléculas aromáticas, como o azul de metileno e alaranjado de metila [37].

A hectorita organofílica demonstra elevada eficiência de adsorção (180–250 mg·g⁻¹), com boa reprodutibilidade em sistemas em batelada e contínuos. Seu uso em membranas híbridas com biopolímeros (ex: quitosana, PVA) tem sido promissor, proporcionando adsorventes regeneráveis com estrutura mecânica reforçada [38].

2.5.4.2.3. Saponita

A saponita é uma esmectita trioctaédrica com substituição isomórfica na camada tetraédrica de Si⁴⁺ por Al³⁺. Sua fórmula geral é Mg₆O₂₀(OH)₄Na_x. Apresenta maior estabilidade térmica e menor capacidade de intumescimento do que a montmorilonita, porém com boa reatividade superficial e área específica de 50–150 m²·g⁻¹. Após modificação com surfactantes como CTAB

ou HDTMA (hexadeciltrimetilamônio), a saponita exibe boa afinidade com corantes neutros e levemente polares [39].

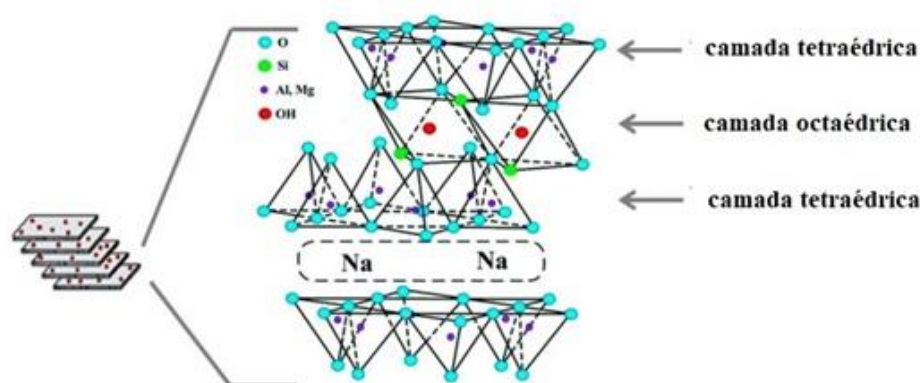
A adsorção ocorre por combinação de forças hidrofóbicas, van der Waals e eletrostáticas. Resultados indicam remoções entre 70–95% de azul de metileno em soluções com concentração inicial de até $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A estabilidade coloidal e boa reatividade permitem aplicações em sistemas de fluxo contínuo e membranas adsorventes [40].

2.6. Argila Cloisita- Na^+ e Derivados Organofílicos

A argila Cloisita- Na^+ é uma montmorilonita sódica natural de alta pureza, com espaçamento basal inicial de $12 \text{ \AA}$ e capacidade de troca catiônica entre 90–100 meq/100g. Esse material é amplamente utilizado como precursor na síntese de argilas organofílicas, obtidas por substituição do cátion Na^+ por cátions orgânicos de cadeia longa.

A Figura 2 apresenta a estrutura esquemática da montmorilonita sódica Cloisita- Na^+ , destacando suas lamelas de silicato com cátions trocáveis no espaço interlamelar, responsáveis por sua elevada capacidade de adsorção.

Figura 2 – Estrutura representativa da montmorilonita Cloisita- Na^+



Fonte: Adaptado de [41].

Por meio da modificação organofílica, são obtidos derivados como Cloisite 15A (modificado com dimetil dioctadecil amônio), Cloisite 20A (contendo cloreto de dialquil dimetil amônio) e Cloisite 30B (com ésteres metílicos de ácidos graxos) [42]. Essa modificação expande o plano basal d_{001} para até 30

Å, ampliando significativamente a capacidade de intercalação de moléculas orgânicas.

Essa estrutura expandida favorece a adsorção de compostos como o azul de metileno, permitindo interações eletrostáticas, π - π stacking e forças hidrofóbicas. Trabalhos reportam capacidades de adsorção superiores a 250 mg·g⁻¹ em pH entre 6 e 8, com eficiências de remoção acima de 98% em sistemas sintéticos [43].

Mais recentemente, estudos demonstram que a funcionalização da Cloisita-Na⁺ com nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ resulta em nanocompósitos de alto desempenho, com recuperação magnética em menos de 30 segundos e capacidade de reuso superior a cinco ciclos, com perda de eficiência inferior a 5% [44,45]. Essas propriedades tornam essa argila e seus derivados promissores para aplicações em remediação de efluentes contaminados com corantes industriais.

2.7. Modificação Magnética de Argilas

A modificação magnética de argilas consiste na incorporação de nanopartículas magnéticas, geralmente de magnetita (Fe₃O₄) ou maghemita (γ -Fe₂O₃), em argilas naturais ou organofílicas para obter materiais híbridos multifuncionais. Essa abordagem tem ganhado destaque para aplicações ambientais, principalmente na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas residuais industriais, devido à alta capacidade de adsorção das argilas combinada com a facilidade de recuperação magnética desses materiais, que dispensa etapas como filtração ou centrifugação [46-48].

Além disso, a modificação magnética aumenta a eficiência operacional, possibilitando rápida separação do adsorvente após o tratamento, o que é crucial para processos em escala industrial. Essa técnica também promove maior estabilidade química e mecânica do material, ampliando sua vida útil e contribuindo para processos sustentáveis e de baixo custo [49,50].

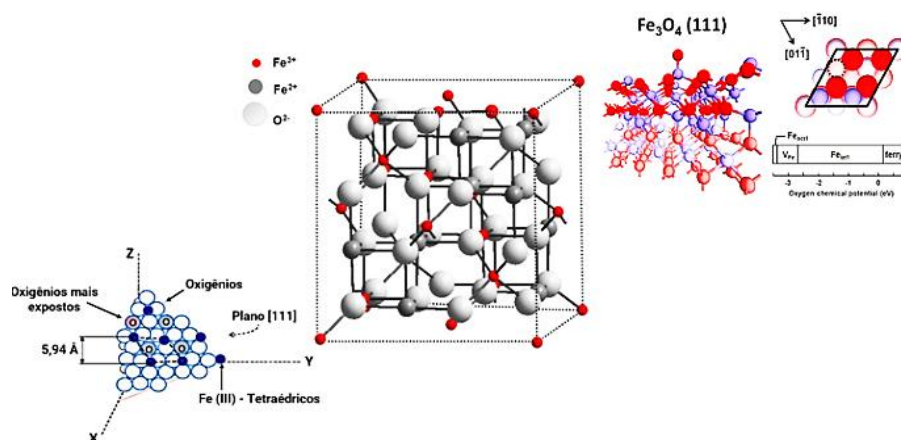
Estudos recentes têm mostrado que argilas magnetizadas mantêm elevada eficiência de adsorção mesmo após múltiplos ciclos, apresentando alta resistência a variações de pH e temperaturas, o que amplia sua aplicabilidade em diferentes contextos industriais [51,52].

2.7.1. Fundamentos do Processo de Magnetização

As nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) possuem estrutura cristalina espinélio inverso (tipo AB_2O_4), na qual os íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), enquanto Fe^{2+} está nos sítios octaédricos, conforme a fórmula $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. A presença dos estados mistos de ferro e dos elétrons desemparelhados propicia o superparamagnetismo, fenômeno essencial para aplicações que requerem magnetização reversível e rápida resposta a campos magnéticos externos [53,54].

A Figura 3 ilustra a estrutura cristalina da magnetita, destacando a organização tridimensional dos íons metálicos e de oxigênio nos respectivos sítios intersticiais.

Figura 3 – Estrutura cristalográfica da magnetita (Fe_3O_4).



Fonte: Adaptado de [55]

A síntese das nanopartículas é comumente realizada por coprecipitação alcalina de sais férricos (Fe^{3+}) e ferrosos (Fe^{2+}), em meio aquoso controlado. Essa abordagem permite obter partículas nanométricas (< 20 nm), que minimizam a aglomeração e maximizam as propriedades magnéticas desejadas. O pH alcalino e a temperatura são parâmetros determinantes para o tamanho e morfologia final das nanopartículas [56,57].

Na síntese *in situ*, a presença de argilas durante a formação das nanopartículas magnéticas promove dispersão uniforme, reduz a aglomeração e facilita interações químicas entre os grupos funcionais da argila (Si-OH , Al-

OH) e os íons férricos, favorecendo a ancoragem estável das partículas magnéticas no material híbrido [58,59].

2.8. Métodos de Síntese de Argilas Magnéticas

Os principais métodos de obtenção de argilas magnetizadas são:

- **Co-precipitação in situ:** método mais utilizado e direto. Os sais de ferro são adicionados à suspensão da argila, e a precipitação controlada de Fe_3O_4 ocorre simultaneamente à formação do complexo argila-magnetita. Esse processo permite controle do tamanho das nanopartículas, boa dispersão e propriedades magnéticas uniformes [57,60].
- **Impregnação seguida de calcinação:** consiste na impregnação da argila com soluções de sais metálicos, seguida de calcinação a temperaturas controladas para converter os sais em óxidos metálicos fixos na estrutura da argila. Esse método pode gerar partículas magnéticas maiores e menos uniformes, porém confere boa estabilidade térmica [61].
- **Sol-gel e hidrotermal:** técnicas avançadas para obter nanopartículas com alta cristalinidade, controle morfológico e distribuição homogênea na matriz argilosa. O método sol-gel possibilita a síntese em baixa temperatura com controle da estrutura química, enquanto o hidrotermal emprega condições de pressão e temperatura elevadas para promover o crescimento cristalino [62,63]

Cada método apresenta vantagens e limitações: a co-precipitação é simples e econômica, mas pode gerar partículas com dispersão limitada; a impregnação oferece estabilidade, porém menos controle sobre o tamanho; sol-gel e hidrotermal fornecem materiais altamente controlados, porém com custo e complexidade maiores [64].

Parâmetros como razão molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ (tipicamente 1:2), pH (geralmente entre 9 e 11), temperatura (25–90 °C) e tempo de reação influenciam o tamanho, morfologia e propriedades magnéticas das

nanopartículas, impactando diretamente o desempenho adsorvente e magnético do material final [65,66].

2.9. Propriedades e Aplicações das Argilas Magnéticas

Os materiais resultantes apresentam uma sinergia entre as características típicas das argilas lamelares — como elevada área superficial (até 700 m²/g em alguns casos), alta capacidade de troca catiônica e estrutura porosa — e as propriedades magnéticas dos óxidos incorporados. Isso confere alta eficiência na adsorção de corantes catiônicos (ex: azul de metileno, cristal violeta) e aniônicos, metais pesados (ex: Pb²⁺, Cd²⁺) e outros contaminantes [67,68].

Além da adsorção eficaz, a recuperação magnética rápida, através de ímãs permanentes, torna os processos mais sustentáveis e econômicos, eliminando etapas de centrifugação ou filtração dispendiosas. Estudos indicam que argilas magnetizadas mantêm a eficiência após múltiplos ciclos de uso, demonstrando estabilidade térmica e química em faixas de pH que variam entre 3 e 11, tornando-as adequadas para diversas condições industriais [69,70].

Também é importante destacar o aumento da hidrofiliabilidade e dispersabilidade dos materiais após modificação magnética, o que facilita sua suspensão em meios aquosos e o acesso dos poluentes aos sítios ativos. A adsorção de azul de metileno pode ultrapassar 300 mg·g⁻¹, com remoção superior a 95% em condições otimizadas [71,72].

Alguns estudos aplicaram esses nanocompósitos em escala piloto, demonstrando viabilidade técnica e econômica, e abriram caminho para futuras implementações comerciais [73,74]. Entretanto, desafios como a estabilidade a longo prazo, possibilidade de lixiviação das nanopartículas magnéticas e avaliação do impacto ambiental dos resíduos gerados ainda precisam ser mais bem avaliados para garantir processos seguros e sustentáveis [75].

2.10. Aplicações em Sistemas Baseados em Cloisita-Na⁺

A Cloisita-Na⁺ é uma argila montmorilonita sódica amplamente utilizada como suporte para síntese de argilas magnéticas devido à sua alta pureza,

estrutura lamelar expansível e elevada capacidade de troca catiônica, que favorece a interação com as nanopartículas de Fe_3O_4 . A modificação por coprecipitação *in situ* permite a formação de um material com nanopartículas fortemente ancoradas nos planos interlamelares e na superfície externa da argila, promovendo elevada estabilidade física e química [67,68].

Além das interações eletrostáticas clássicas, os materiais Cloisite/ Fe_3O_4 interagem com moléculas aromáticas por π - π stacking e forças de van der Waals, melhorando a adsorção de corantes como azul de metileno. Capacidades de adsorção entre 180 a 320 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ têm sido reportadas, dependendo da quantidade de Fe_3O_4 incorporada, pH da solução, tempo de contato e área superficial específica [69].

Estudos demonstram excelente resistência estrutural e desempenho após múltiplos ciclos de regeneração utilizando solventes orgânicos (etanol) ou soluções salinas, sem perda significativa da capacidade adsorvente. Além disso, testes em águas reais da indústria têxtil indicam remoção de até 93% da demanda química de oxigênio (DQO), além de redução efetiva de cor e turbidez, evidenciando o potencial para aplicações práticas [70,71].

2.11. Desempenho Comparado de Diferentes Sistemas Argilosos Magnetizados

A Tabela 1 apresenta o desempenho de argilas magnéticas utilizadas em processos de remoção de azul de metileno. É possível observar que a montmorilonita modificada apresenta a maior capacidade e eficiência devido à alta área superficial e elevada troca catiônica, facilitando a adsorção rápida e intensa de corantes. A argila Cloisita- Na^+ destaca-se pela cinética mais rápida, aliada a boa estabilidade em múltiplos ciclos de regeneração, o que é fundamental para reutilização e economia operacional. A laponita oferece boa cinética e estabilidade, ainda que com menor capacidade absoluta, sendo adequada para processos rápidos. A hectorita apresenta menor desempenho e estabilidade, porém ainda pode ser otimizada para aplicações específicas [79,80].

Tabela 1 – Desempenho de diferentes argilas magneticamente modificadas na adsorção de azul de metileno.

Argila Base	Capacidade de Adsorção (mg·g ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)	Tempo de Equilíbrio	Referência
Montmorilonita/Fe ₃ O ₄	250–320	>95%	30–60 min	[72,73]
Cloisite Na ⁺ /Fe ₃ O ₄	200–300	>93%	15–45 min	[74,69]
Laponita/Fe ₃ O ₄	180–250	>90%	20–30 min	[75,76]
Hectorita/Fe ₃ O ₄	150–220	>88%	30–60 min	[77,78]

2.12. Estudos de Caso e Dados Cinéticos

Diversos estudos experimentais reforçam as características e diferenças entre os sistemas:

- Silva et al. (2022) investigaram Montmorilonita/Fe₃O₄, encontrando capacidade máxima de adsorção de 315 mg·g⁻¹ em pH neutro e equilíbrio em 45 minutos, com cinética descrita pelo modelo pseudo-segunda ordem, indicando adsorção por quimisorção [81].
- Souza et al. (2023) aplicaram Cloisita-Na⁺/Fe₃O₄ para remoção de corantes em água real da indústria têxtil, obtendo remoção superior a 90%, capacidade média de 280 mg·g⁻¹ e regeneração eficiente após cinco ciclos sem perda significativa de desempenho [82].
- Pereira et al. (2021) avaliaram Laponita/Fe₃O₄, reportando capacidade máxima de 230 mg·g⁻¹, equilíbrio em 25 minutos e boa estabilidade em diferentes pH, com leve redução após múltiplos ciclos [83].
- Martins et al. (2020) estudaram Hectorita/Fe₃O₄, observando capacidade máxima de 190 mg·g⁻¹, remoção acima de 85% em 60 minutos, porém menor resistência à regeneração após três ciclos [84].

Esses dados destacam a importância de se balancear a capacidade de adsorção, a velocidade do processo e a durabilidade do material para aplicação efetiva em tratamento de efluentes [85].

3. Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma metodologia simples para a modificação química superficial da argila Cloisita- Na^+ utilizando inserção de nanopartículas de magnetita buscando aumentar a eficiência deste material no tratamento de efluentes industriais, com posterior remoção do meio de adsorção.

Para cumprir os objetivos gerais, realizou-se os seguintes objetivos específicos:

3.1. Objetivos específicos

- Modificar quimicamente a superfície da argila Cloisita- Na^+ ;
- Quantificar o tamanho médio e estudar a estabilidade química das argilas modificadas por medidas de dispersão de luz;
- Investigar a modificação química da argila utilizando técnicas espectroscópicas, estruturais, térmicas, morfológicas;
- Determinar a área superficial da argila e argila modificada pela técnica de BET;
- Estudar a eficiência da argila magnética no processo de adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso.

4. Justificativas

A aplicação de argilas magnéticas pode contribuir na remediação de água contaminada por corantes catiônicos, tais como o azul de metileno. Esta dissertação está intimamente ligada às áreas prioritárias definidas pelo MCTI (Portaria MCTIC nº 1.122/2020, com texto alterado pela Portaria MCTIC nº 1.329/2020), mais especificamente na área de Tecnologia para Qualidade de Vida, sobrepondo com o setor de Nanotecnologia dentro de Tecnologias Habilitadoras. Em relação aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela ONU, esta dissertação tem correlação com os Objetivos 6 (Água Potável e Saneamento) e 14 (Vida na Água).

5. Procedimento Experimental

5.1 Modificação da nanoargila para obtenção de propriedades magnéticas

A nanoargila magnética foi preparada por meio de dispersão de 3 g de Cloisita- Na^+ em 200 mL de água destilada. Primeiramente, a nanoargila foi dispersada por agitação magnética durante 12 horas em temperatura ambiente. Após, a nanoargila passou pelo processo de sonicação a uma amplitude de 50 % por 10 minutos para que houvesse uma melhor dispersão do material. A temperatura da dispersão foi ajustada para 70°C antes da adição dos íons de ferro. Em paralelo, a solução destes íons foi preparada dissolvendo 1,74 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 4,44 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de água destilada, obtendo razão molar $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ de 2:1. A solução dos sais de ferro foi adicionada à solução de Cloisita- Na^+ , sendo agitada sob atmosfera de N_2 por 10 minutos. Para a síntese das nanopartículas magnéticas (Cloisita-Mag.) revestidas por Fe_3O_4 via coprecipitação de íons de ferro, o pH foi ajustado para 10 pela adição lenta de solução de hidróxido de amônia. A solução obtida foi agitada a 70° C por 2 horas. Após este processo, as nanopartículas foram então removidas com um ímã de neodímio e lavadas com água destilada até atingir o pH 7. Finalmente, a Cloisita- Na^+ magnética passou por um processo de secagem a temperatura ambiente.

5.2. Caracterização

Para caracterização da modificação química das nanoargila e sua possível aplicação como material adsorvente foram utilizadas as técnicas experimentais de difração de luz dinâmica (DLS), difração de raio-X (DRX), espectroscopia UV-Vis, Termogravimetria (TG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Fisissorção, além dos estudos qualitativos de propriedades magnéticas.

5.2.1. Distribuição de tamanho hidrodinâmico, índice de polidispersão e potencial zeta

A distribuição média de tamanho, índice de polidispersão e potencial zeta das amostras foram obtidos através de espalhamento dinâmico de luz utilizando um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc., Irvine, CA,

EUA). As medidas foram realizadas em triplicata diluindo a suspensão das amostras (1:10) em água deionizada para evitar uma alta taxa de dispersão de luz.

5.2.2. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro XDR-6000 (Shimadzu, Japão) utilizando os seguintes parâmetros: fonte de radiação, $\lambda = 0,154$ nm; tensão = 30 kV; corrente = 40 mA; faixa angular de 4 a 50° com uma taxa de varredura de 1°/min.

A partir das análises, o espaçamento interplanar (d) das amostras foi determinado a partir da aplicação da lei de Bragg, Equação 1:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Equação (1)}$$

onde n = número inteiros; λ = comprimento de onda da radiação incidente; θ = ângulo de incidência (medido entre o feixe incidente e o plano da amostra).

5.2.3. Testes qualitativos de atração magnética

Os estudos qualitativos de atração magnética foram realizados por meio de testes de contato indireto entre as amostras-imã (<https://youtu.be/-N6rluTfjl>). Para isto, as amostras de nanoargila modificada foram dispersadas em água em um béquer, e um ímã de neodímio foi posicionado no lado externo deste béquer.

5.2.4. Aplicabilidade das nanopartículas magnéticas

A capacidade de adsorção das nanopartículas magnéticas em relação ao corante azul de metileno foi investigada por meio de sua inserção com massa conhecida em uma solução de concentração conhecida de corante (C_0). A cinética de adsorção foi monitorada até atingir o estado de equilíbrio. As concentrações do adsorbato (soluto) na solução foram determinadas por meio de um espectrofotômetro UV – Visível tendo como base uma curva de calibração previamente construída (Figura 8), aplicando a Equação 2:

$$q_t = [(C_0 - C_t) \times V] / m \quad \text{Equação (2)}$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida pelas nanoargila seca (mg g^{-1}), C_0 e C_t (mg L^{-1}) são as concentrações iniciais e finais do corante na solução, respectivamente, V é o volume da solução de adsorção e m é massa seca (g) das nanopartículas magnéticas.

O azul de metileno é frequentemente utilizado como um corante modelo para estudar a remoção de poluentes orgânicos de águas residuais. A estrutura química e propriedades deste composto, tais como, estrutura molecular, polaridade, solubilidade em água, cor intensa e estabilidade química, fazem dele um excelente representante para outros corantes e compostos orgânicos tóxicos.

5.2.5. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Netzsch STA 449 F3. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi pesada e depois submetida a aquecimento na faixa de temperatura de 20 a 1000°C. A taxa de aquecimento aplicada foi de 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio de 40 mL/min. Esta caracterização foi realizada no Instituto SENAI de Inovação Biomassa (Três Lagoas – MS).

5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas das amostras analisadas foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO/LS15, com tensão de aceleração de 20 kV. As superfícies das amostras secas, após serem depositas em um porta amostra, foram recobertas com uma fina camada de ouro.

5.2.7. Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho das amostras foram realizadas utilizando um equipamento Nicolet iS10 da ThermoScientific para investigação dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais estudados. Todas as medidas foram realizadas com 32 scans de 450 a 4000

cm⁻¹, em modo de transmitância. Esta caracterização foi realizada no Instituto SENAI de Inovação Biomassa (Três Lagoas – MS).

5.2.8. Análise de Área Superficial Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A área superficial específica das argilas Cloisita-Na⁺ e Cloisita-Mag foi determinada por meio da técnica de adsorção física de nitrogênio (fississorção), utilizando o modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET). As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Materiais e Nanocompósitos (LabMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

As amostras foram previamente degaseificadas a 150 °C por 10 horas, sob vácuo, para remoção de umidade e contaminantes adsorvidos. A adsorção de N₂ foi conduzida a 77 K, utilizando nitrogênio de alta pureza. A isoterma de adsorção foi registrada na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30, apropriada para aplicação da equação BET. A área superficial específica (m²·g⁻¹) foi calculada com base na quantidade de nitrogênio adsorvido em monocamada, assumindo uma área molecular de 0,162 nm² por molécula de N₂.

Também foi aplicado o modelo BJH (Barrett–Joyner–Halenda) sobre a curva de dessorção, para estimativa do volume de poros e distribuição de tamanho de poros, especialmente útil para análise de mesoporos.

As análises foram realizadas em um NOVA Touch 2LX – Quantachrome Instruments (nº de série 17015073101), equipado com software automatizado para aquisição e tratamento de dados. O procedimento seguiu as normas ISO 9277:2010 e ASTM D3663, referentes à determinação da área superficial de sólidos por adsorção de gás.

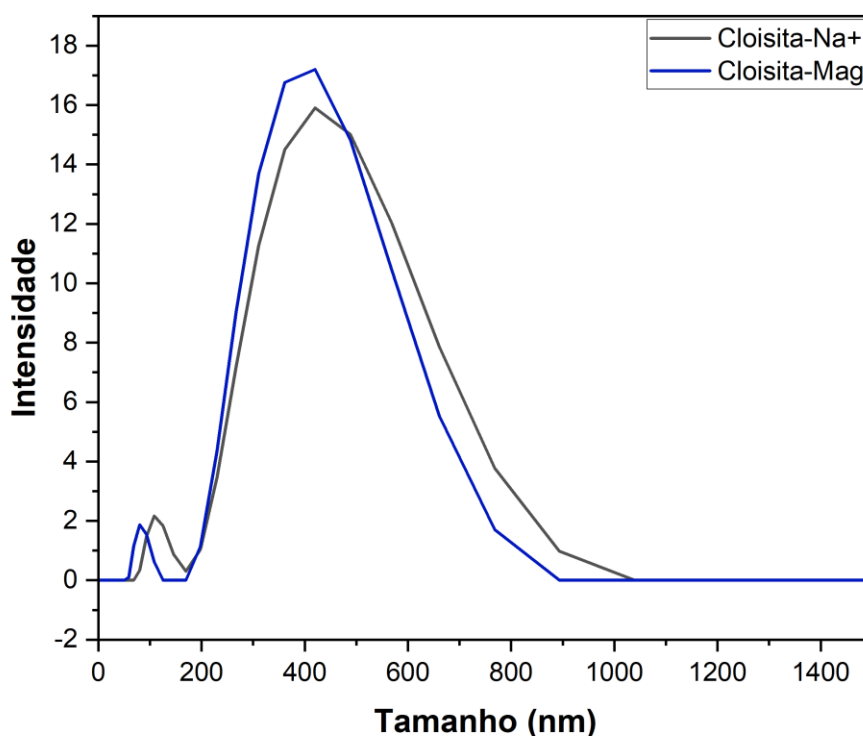
6. Resultados e discussão

6.1 Caracterização da modificação química da argila

6.1.1 Distribuição de tamanho hidrodinâmico, índice polidisperso e potencial Zeta

A Figura 4 apresenta os perfis de distribuição de tamanho hidrodinâmico das argilas Cloisita- Na^+ e Cloisita-Mag. Observa-se um primeiro pico de dispersão com predominância de partículas na faixa de 70–170 nm para Cloisita- Na^+ e entre 50–125 nm para Cloisita-Mag, resultando em tamanhos médios de 108 nm e 80 nm, respectivamente. Essa redução no diâmetro hidrodinâmico pode estar relacionada à eficiente incorporação das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 entre as lamelas da argila, favorecendo a reorganização da estrutura e a diminuição do espaçamento interlamelar [8, 14, 43].

Figura 4 – Curvas de distribuição de tamanho para as argilas Cloisita- Na^+ e Cloisita-Mag.

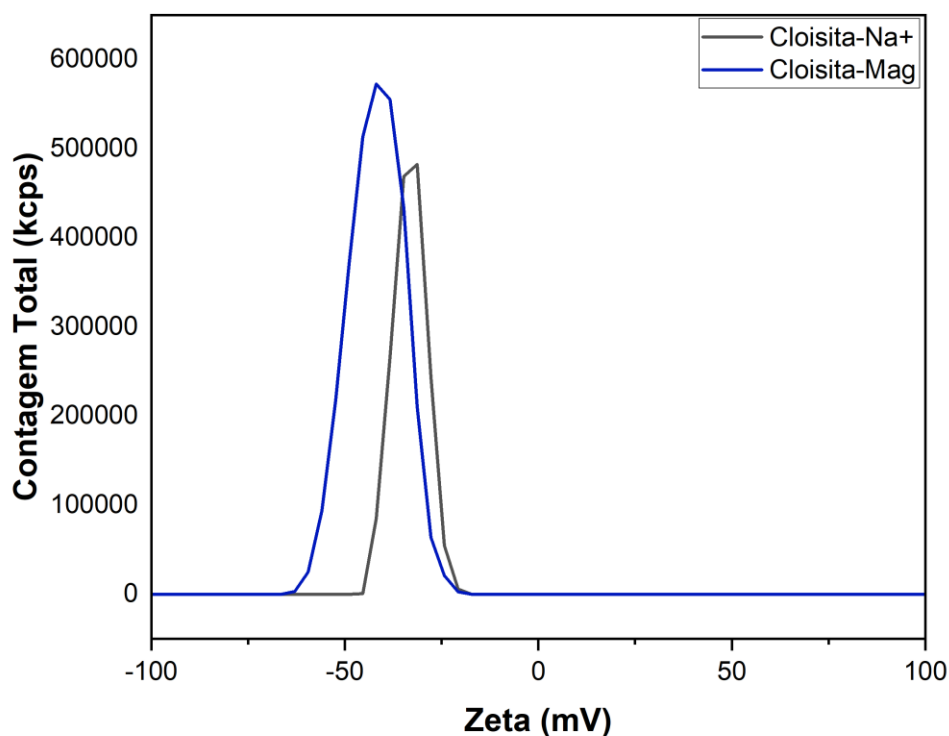


Fonte: Próprio autor

Adicionalmente, a presença de um segundo pico foi observada em ambas as amostras, indicando a formação de aglomerados maiores. Para a Cloisita- Na^+ , os tamanhos variaram entre 170–1040 nm (média de 400 nm), enquanto para a Cloisita-Mag, entre 170–890 nm (média de 420 nm). Essa aglomeração pode estar relacionada a fenômenos de coalescência interlamelar e à natureza coloidal instável a longo prazo das dispersões argilosas [7, 12, 41].

A Figura 5 mostra os valores médios de potencial Zeta obtidos, sendo de -33 mV para Cloisita- Na^+ e -42 mV para Cloisita-Mag. A literatura aponta que sistemas com potenciais Zeta superiores a +20 mV ou inferiores a -20 mV tendem a apresentar boa estabilidade coloidal, o que se confirma para ambas as amostras [28, 50].

Figura 5 – Valores de potencial Zeta obtidos para as argilas Cloisita- Na^+ e Cloisita-Mag.



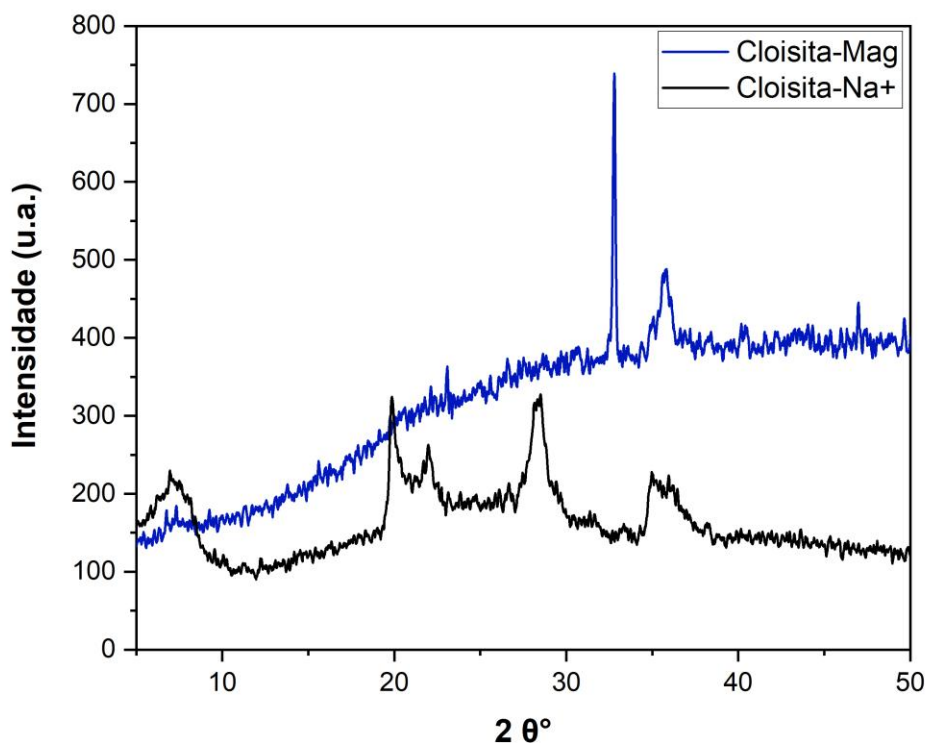
Fonte: Próprio autor

Os valores de potencial Zeta mais negativo observados na Cloisita-Mag podem ser atribuídos à funcionalização da superfície com Fe_3O_4 , a qual intensifica a densidade de cargas negativas devido à presença de grupos funcionais aniônicos ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$, $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$) e da possível exposição de sítios ativos magnéticos com afinidade eletronegativa [8, 14, 33, 43]. Esses resultados são consistentes com estudos prévios que relatam o aumento da estabilidade eletrocinética e da dispersibilidade de argilas após modificações magnéticas [14, 33, 45, 67].

6.1.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 6 apresenta um comparativo de difratogramas de DRX entre a Cloisita- Na^+ e a Cloisita-Mag.

Figura 6 – Difratogramas de raios-X das amostras de argilas Cloisita- Na^+ e Cloisita-Mag.



Fonte: Próprio autor

No difratograma da Cloisita- Na^+ observa-se um pico de difração característico em $2\theta = 7,08^\circ$, atribuído ao plano basal (001), com espaçamento interplanar (d_{001}) calculado em aproximadamente 1,25 nm. Este valor é compatível com os relatados na literatura para argilas montmoriloníticas em sua forma sódica natural [41, 42]. Outros picos relevantes foram identificados nas posições $2\theta = 19,88^\circ$, $21,72^\circ$, $28,72^\circ$, $34,98^\circ$ e $35,92^\circ$, associados a fases como óxido de silício (SiO_2), cristobalita (SiO_2), hidrossilicatos e silicatos de alumínio, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais picos de difração obtidos a partir do difratograma de difração de raios-X da Cloisita- Na^+ .

difração (2θ)	Composto relacionado	Fórmula Química
7,08	Óxido de silício	SiO_2
19,88	Hidróxido de silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
21,72	Óxido de silício (Cristobalita)	SiO_2
28,72	Óxido de silício	SiO_2
34,98	Silicato de alumínio	Al_2SiO_5

Na Cloisita-Mag, observa-se a divisão do pico basal em dois sinais distintos. O primeiro, deslocado para $2\theta = 7,28^\circ$, indica uma ligeira contração no espaçamento interlamelar ($d_{001} \approx 1,21$ nm), sugerindo que as nanopartículas de Fe_3O_4 promoveram o colapso parcial das lamelas devido ao aumento das interações atrativas entre as camadas [8, 14, 33, 43]. Já o segundo pico, com valor inferior a $2\theta = 7,08^\circ$, aponta para um aumento do espaço interlamelar em uma fração do material, o que sugere a intercalação parcial das nanopartículas magnéticas no interior das galerias da argila, conforme descrito por Zhu et al. [43] e Amorim et al. [42].

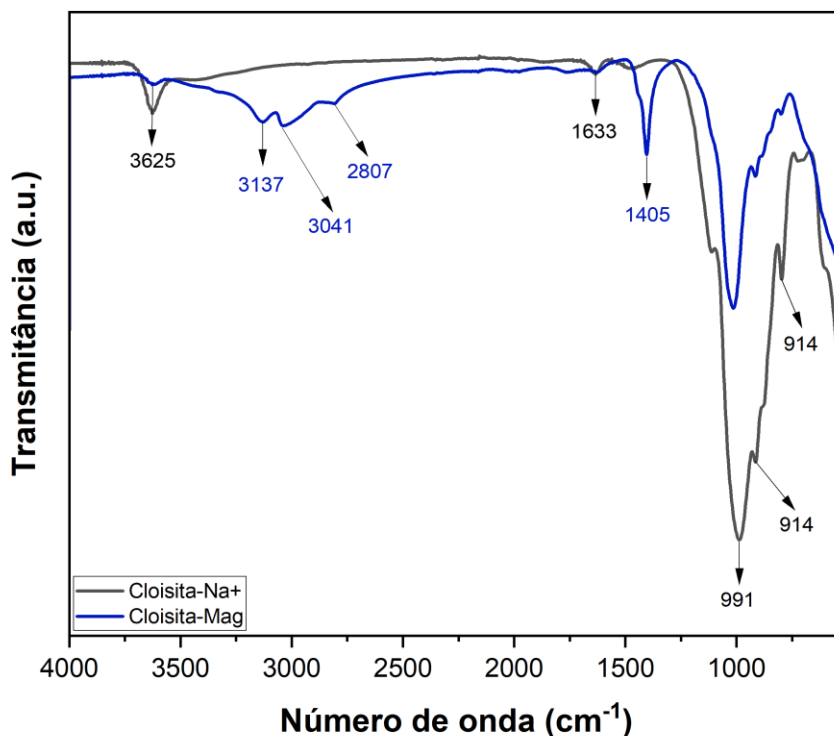
Além disso, a presença de um novo pico em $2\theta = 32,8^\circ$ exclusivamente na Cloisita-Mag, é atribuída às fases cristalinas de óxidos de ferro, principalmente magnetita (Fe_3O_4), confirmando a introdução bem-sucedida da

fase magnética na estrutura do compósito [43, 44, 52]. Tal observação reforça os resultados de modificação estrutural e complementaridade com os dados de tamanho hidrodinâmico discutidos anteriormente.

6.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 7 apresenta um comparativo de uma análise de FTIR entre as amostras de Cloisita-Na⁺ e Cloisita-Mag.

Figura 7 - Comparativo entre os espectros de FTIR da Cloisita-Na⁺ e Cloisita-Mag.



Fonte: Próprio autor

O espectro da Cloisita-Na⁺ apresenta bandas características consistentes com os relatados na literatura para argilas esmectitas [29–31, 41, 42]. Observam-se bandas amplas em torno de 3625 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (O–H) estruturais da argila, e em 1633 cm⁻¹, relacionadas à deformação angular da água interlamelar adsorvida. Tais bandas

são típicas de argilas hidratadas e refletem a presença de água ligada fisicamente às camadas lamelares.

A banda em 993 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si, atribuídas às unidades tetraédricas da rede de silicato. Na região de 914 cm^{-1} , a banda observada é característica da vibração de estiramento do grupo Si–O–Al, comum em argilas do tipo montmorilonita. Já o pico em 804 cm^{-1} pode ser relacionado à presença de quartzo, frequentemente encontrado como impureza mineralógica em amostras naturais ou semi-purificadas [29, 30].

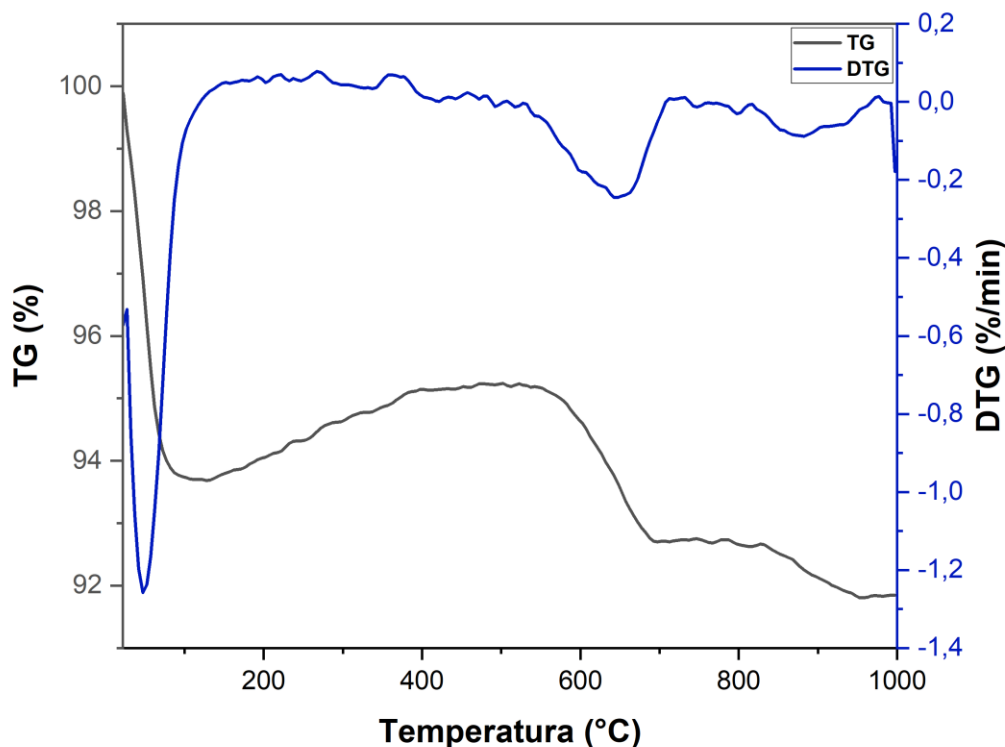
A modificação magnética com nanopartículas de ferro (Fe_3O_4) promove alterações sutis no espectro da Cloisita-Mag, como pequenas mudanças na intensidade e deslocamento de bandas associadas à O–H, Si–O–Si e Si–O–Al, sugerindo interações físicas e/ou químicas entre a estrutura lamelar da argila e as nanopartículas depositadas ou intercaladas [33, 43–45]. A diminuição de intensidade da banda em 3625 cm^{-1} , por exemplo, pode estar relacionada à redução da quantidade de hidroxilas livres ou da água interlamelar, enquanto a modificação no pico de 1633 cm^{-1} pode indicar mudanças nas propriedades de adsorção de água devido à presença da fase magnética.

Tais alterações confirmam a modificação química da superfície da argila pela inserção das nanopartículas de ferro, o que corrobora os dados obtidos nas análises de DRX e DLS previamente discutidas. A presença ou variação de bandas funcionais típicas, como O–H, Si–O–Si e Si–O–Al, indica que a estrutura fundamental da argila foi mantida, ainda que com alterações locais promovidas pela magnetização [30, 31, 33, 43].

6.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 8 apresenta a curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra Cloisita- Na^+ . A análise termogravimétrica revela algumas etapas de perda de massa, relacionadas principalmente à eliminação de água fisicamente adsorvida, água interlamelar e à desidratação de grupos hidroxila estruturais da argila.

Figura 8 - Curva TG da amostra de Cloisita-Na⁺.



Fonte: Próprio autor

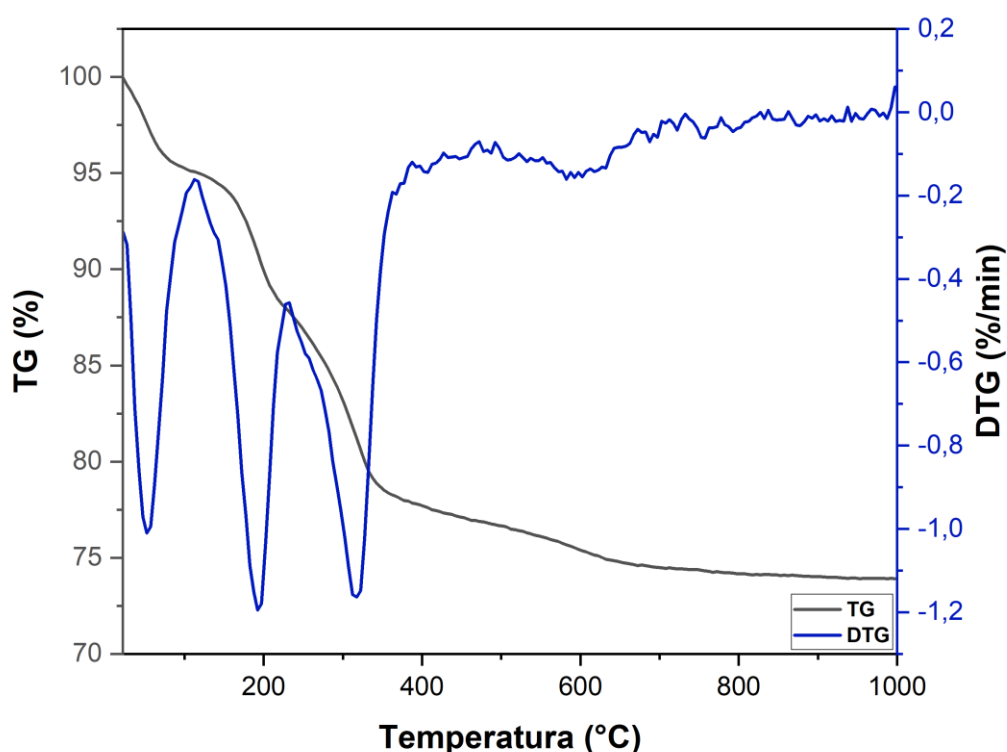
A primeira etapa de perda de massa, observada entre 42,4 e 65,5 °C, está associada à liberação de água fisicamente adsorvida na superfície da argila, sendo removida a temperaturas relativamente baixas. A segunda etapa, entre 149,5 e 342,6 °C, representa a eliminação de água interlamelar, retida entre as camadas da estrutura lamelar da esmectita. Este intervalo é típico para a desidratação de argilas do tipo montmorilonita, sendo frequentemente identificado na literatura [29–31].

A terceira faixa, entre 608,0 e 667,7 °C, é atribuída à desidratação de grupos hidroxila estruturais (dehidroxilação), acompanhada possivelmente pela decomposição de impurezas orgânicas residuais. Já entre 707,3 e 716,0 °C, observa-se a perda de massa associada à transformação de fases e colapso da estrutura cristalina, comum em argilas termicamente tratadas [29, 30, 32].

A curva derivada (DTG) permite identificar as faixas de maior taxa de decomposição, sendo o intervalo de 149,5 a 342,6 °C o mais pronunciado, o que confirma ser essa a principal etapa de desidratação da Cloisita-Na⁺.

A Figura 9 mostra uma curva termogravimétrica da Cloisita-Mag e sua respectiva derivada.

Figura 9 - Curva TG da amostra de Cloisita-Mag.



Fonte: Próprio autor

Na Cloisita-Mag, a primeira etapa de perda de massa ocorre entre 32,9 e 71,2 °C, relacionada à evaporação de água superficial. Em seguida, as faixas de 162,0 a 215,5 °C e 307,0 a 333,1 °C indicam a eliminação de água interlamelar e de grupos hidroxila, respectivamente. Estas etapas refletem as alterações provocadas pela modificação magnética na estrutura lamelar da argila, afetando sua estabilidade térmica [33–35].

A perda significativa observada entre 555,4 e 748,0 °C é atribuída à dehidroxilação de estruturas residuais e à possível decomposição de

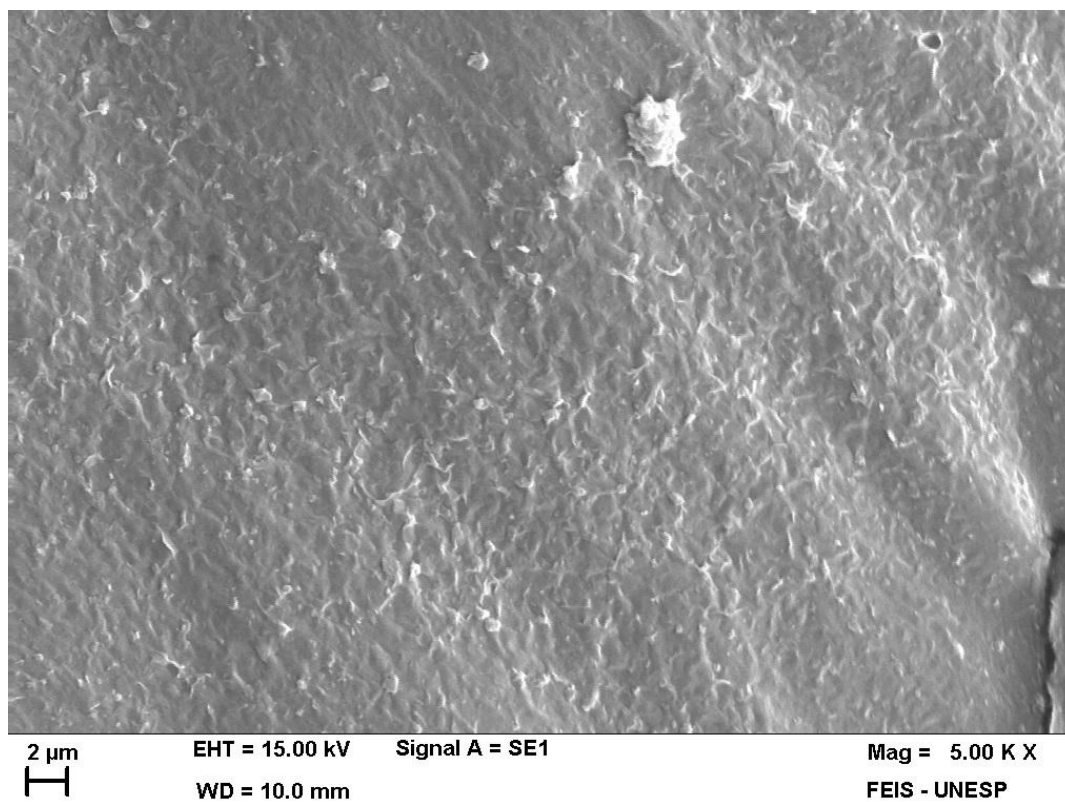
nanopartículas de ferro ou seus subprodutos oxidativos. Este comportamento indica a presença e interação das nanopartículas magnéticas com a matriz argilosa, alterando os perfis térmicos típicos da argila pura [33, 34].

Comparativamente, a Cloisita-Mag apresenta perdas de massa distribuídas em faixas de temperatura ligeiramente distintas da Cloisita- Na^+ , sugerindo que a introdução de Fe_3O_4 promove mudanças na estrutura, na retenção de água e na estabilidade térmica. Estes resultados são consistentes com dados da literatura que relatam variações térmicas em argilas magneticamente modificadas devido à interação entre os óxidos de ferro e os grupos funcionais da argila [33–35].

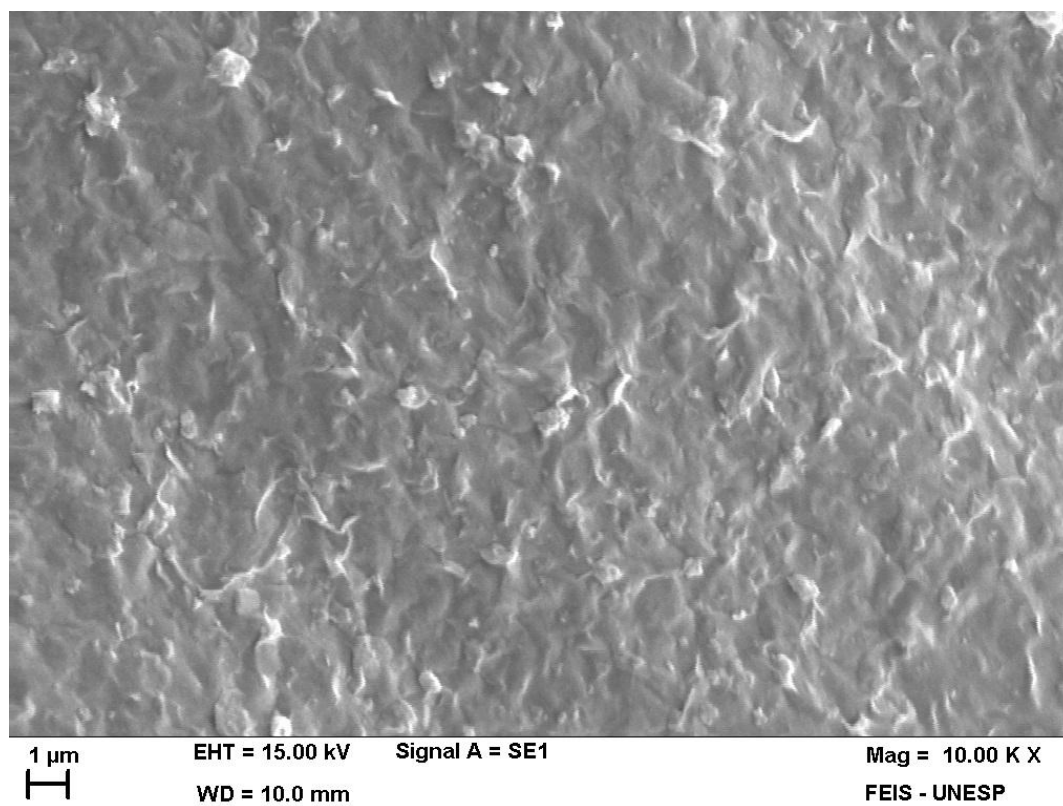
6.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de nanoargila (Cloisita- Na^+) e nanoargila magneticamente modificada (Cloisita-Mag) são apresentadas na Figura 10. Observa-se que a superfície da nanoargila apresenta morfologia predominantemente lisa, contínua e compacta, características típicas de estruturas lamelares empilhadas, com baixa porosidade superficial. Morfologias semelhantes também foram relatadas por outros autores em estudos com argilas naturais e modificadas [36].

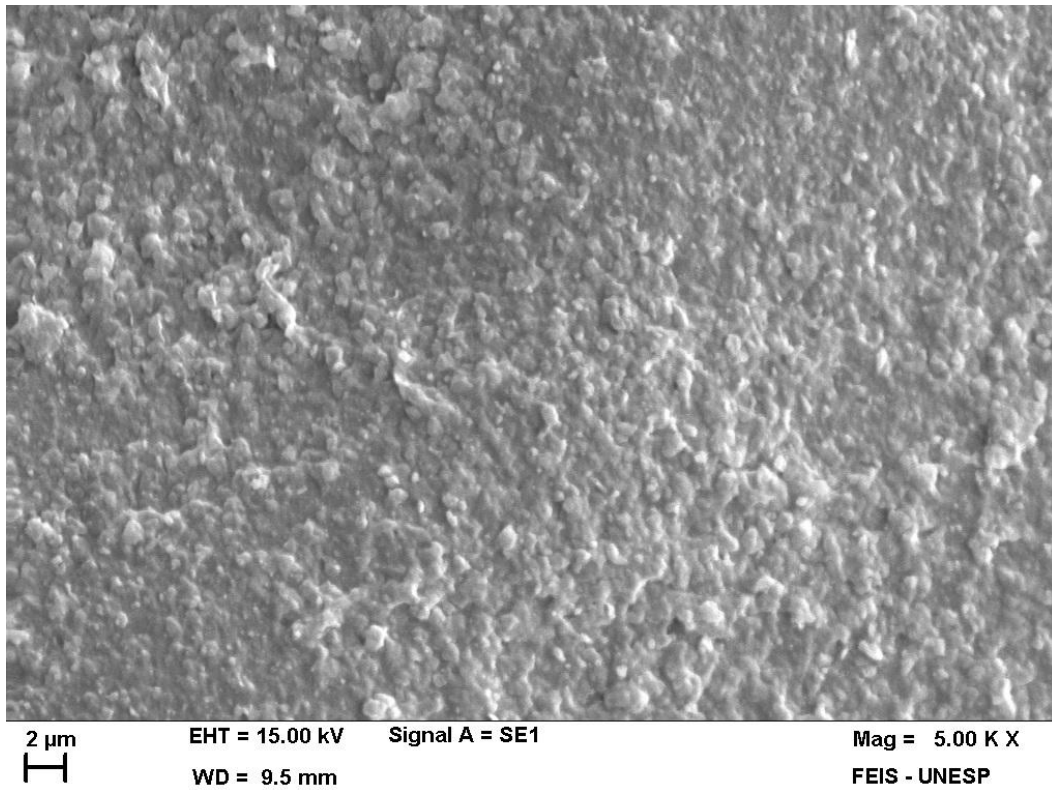
Figura 10 – Micrografias eletrônicas obtidas por MEV da nanoargila (a e b) e da nanoargila magnética (c e d).



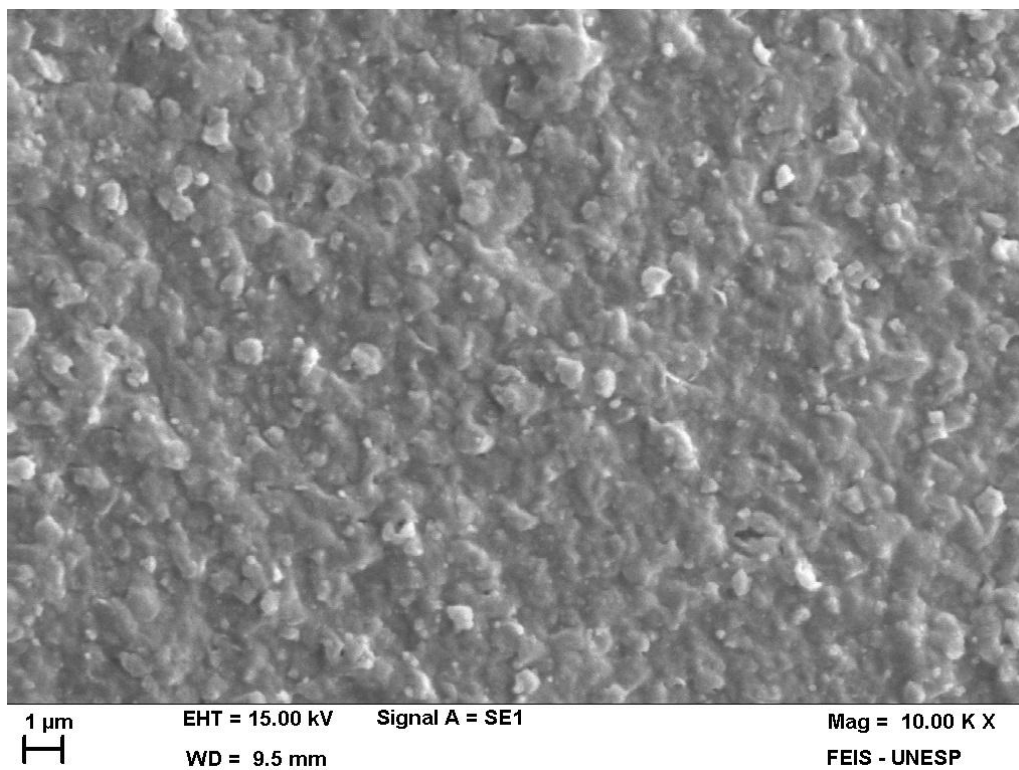
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor

Nas imagens referentes às amostras modificadas (c e d), observa-se um aumento perceptível na rugosidade superficial e na irregularidade morfológica da estrutura, com formação de aglomerados de partículas aderidas à matriz da argila. Tais alterações indicam modificações na superfície da nanoargila, provavelmente decorrentes da deposição ou da ancoragem das nanopartículas de Fe_3O_4 . Este comportamento é consistente com a literatura, que aponta que a funcionalização de argilas com óxidos de ferro promove aumento da heterogeneidade superficial, o que pode favorecer a adsorção de poluentes em sistemas aquosos [33, 34, 36].

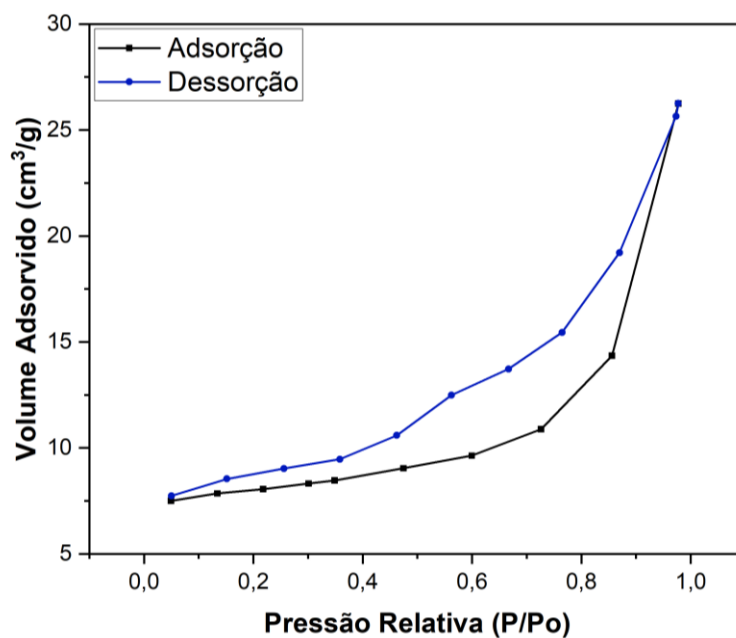
A modificação química, portanto, não apenas altera a estrutura interna da argila, como verificado por DRX e FTIR, mas também promove transformações morfológicas visíveis por MEV. Essas evidências reforçam a eficácia do processo de modificação magnética da Cloisita- Na^+ , ampliando seu potencial como material adsorvente.

6.1.6 Fisissorção

A caracterização textural das amostras foi realizada por meio da técnica de fisissorção de N_2 a 77 K. A isoterma de adsorção obtida para a Cloisita- Na^+ é apresentada na Figura 11, revelando comportamento característico de materiais mesoporosos, com histerese tipo IV segundo a classificação da IUPAC. A área superficial específica da Cloisita- Na^+ foi determinada em $14,4 \text{ m}^2/\text{g}$, com volume e diâmetro médio de poros de $0,0330 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $2,11 \text{ nm}$, respectivamente, valores compatíveis com argilas naturais do tipo esmectita [29,30].

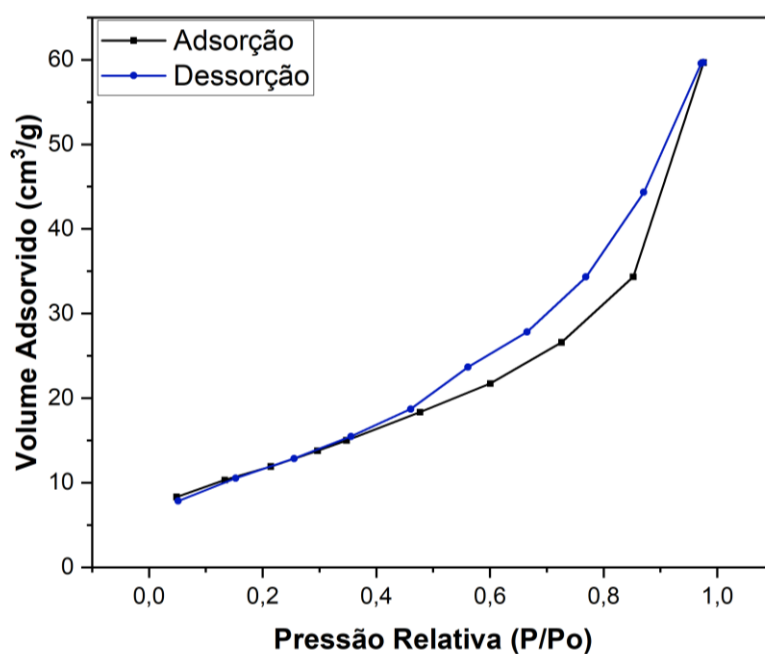
Após o processo de modificação magnética, observou-se um aumento significativo nos parâmetros texturais da Cloisita-Mag (Figura 12). A área superficial aumentou para $41,7 \text{ m}^2/\text{g}$, representando um acréscimo de aproximadamente 190% em relação à amostra original. Esse ganho evidencia a eficácia da funcionalização com nanopartículas magnéticas, que promoveram a dispersão das lamelas da argila e a formação de novos sítios ativos [33,34].

Figura 11 – Dependência do volume adsorvido em função da pressão relativa para a argila Cloisita-Na⁺.



Fonte: Próprio autor

Figura 12 – Dependência do volume adsorvido em função da pressão relativa para a argila Cloisita-Mag.



Fonte: Próprio autor

Além disso, o volume de poros apresentou um incremento expressivo, passando de 0,0330 cm³/g para 0,0887 cm³/g, um aumento de aproximadamente 170%, conforme destacado na Tabela 3. Esse comportamento pode ser atribuído à inserção das nanopartículas entre as camadas da argila, resultando em uma maior desagregação das estruturas lamelares e, conseqüentemente, no aumento da porosidade [33].

Apesar dessas melhorias, o diâmetro médio dos poros apresentou uma leve redução (não sendo significativa), de 2,11 nm para 2,10 nm, o que indica que a estrutura mesoporosa foi preservada. Essa estabilidade estrutural, mesmo após a modificação, é desejável para aplicações em processos de adsorção, pois garante acessibilidade e eficiência nos mecanismos de interação com os poluentes [31,34].

Esses resultados demonstram que a Cloisita-Mag apresenta propriedades texturais significativamente aprimoradas em relação à Cloisita-Na⁺, tornando-se uma matriz mais promissora para aplicações ambientais, especialmente em processos de adsorção de corantes e contaminantes orgânicos.

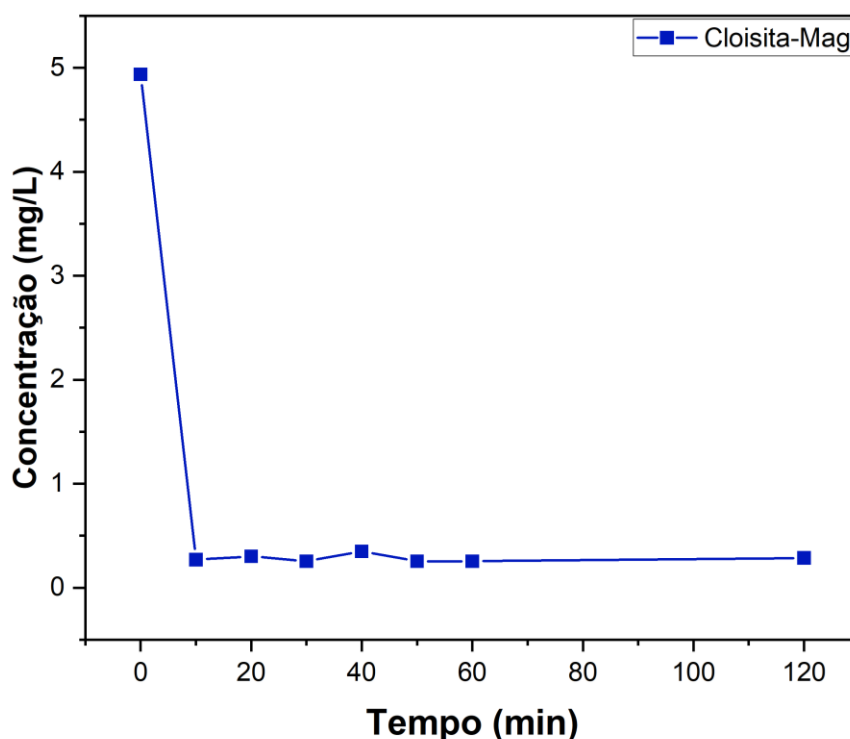
Tabela 3 – Valores de área superficial, volume e raio de poros obtidos a partir de análises de BET.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro de poros (nm)
Cloisita-Na ⁺	14,40	0,0330	2,11
Cloisita-Mag	41,74	0,0887	2,10

6.2. Aplicabilidade das nanopartículas magnéticas

Os primeiros estudos indicaram que, em um período de 10 minutos, acrescido do tempo necessário para a decantação com o ímã (totalizando 12,5 minutos), houve uma significativa redução na concentração do corante em solução. A Figura 13 ilustra o início do processo e a variação da concentração do corante azul de metileno em função do tempo, a cada intervalo de 10 minutos de agitação, em relação à sua concentração inicial.

Figura 13 – Variação da concentração do corante azul de metileno em água em função do tempo utilizando Cloisita-Mag como material adsorvente.



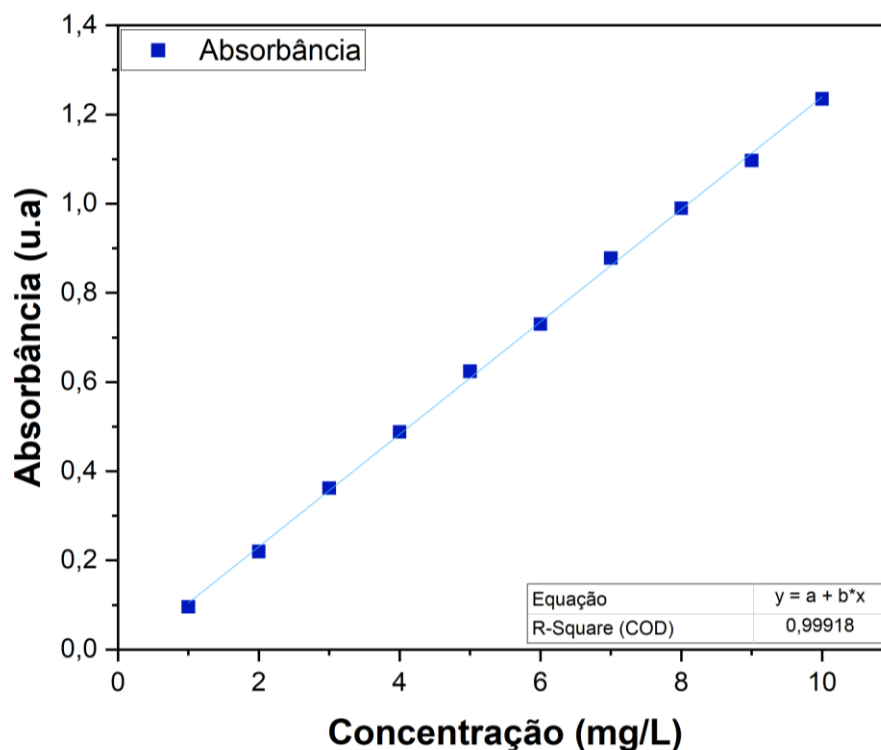
Fonte: Próprio autor

Com base na literatura [75, 78], observa-se que o tempo de equilíbrio para a adsorção de contaminantes varia conforme o tipo e a modificação do adsorvente utilizado. Nanocompósitos baseados em hectorita e magnetita atingiram o equilíbrio de adsorção em 20 minutos, evidenciando uma cinética relativamente rápida [75]. Já no caso de montmorilonita modificada com Fe_3O_4 apresentou tempo de equilíbrio de cerca de 30 minutos, o que indica eficiência moderada [78]. Comparativamente, o material desenvolvido nesta dissertação apresentou tempo de equilíbrio inferior a 10 minutos, indicando uma cinética de adsorção altamente eficiente.

Esse desempenho superior sugere que a nanoargila modificada possui uma elevada capacidade de remoção de contaminantes em menor tempo, o que é vantajoso em aplicações ambientais que demandam resposta rápida. A eficiência cinética reduz o tempo de contato necessário, conferindo viabilidade técnica e econômica ao uso do material em processos de purificação de águas.

A curva de calibração para o corante azul de metileno está apresentada na Figura 14. Foram avaliadas dez concentrações distintas para garantir a precisão dos dados.

Figura 14 – Curva de calibração do corante azul de metileno em água.



Fonte: Próprio autor

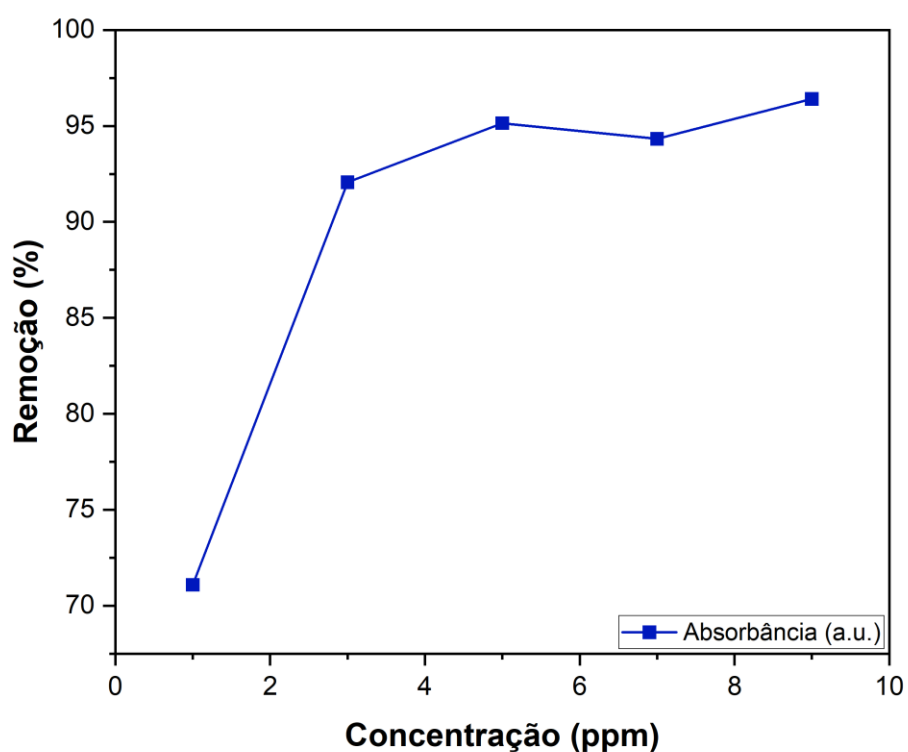
Após a realização da curva de calibração, foram selecionadas cinco concentrações distintas para a realização de testes de adsorção. Os parâmetros para os testes iniciais estão listados na Tabela 4.

A Figura 15 representa a eficiência de remoção do corante ao longo de 1 hora sob agitação constante. Após esse período, cessou-se a agitação e coletou-se uma alíquota da solução para quantificação do corante.

Tabela 4 – Valores de massa de Cloisita-Mag e das concentrações de corante azul de metileno utilizados.

Massa de Cloisita-Mag (mg)	Concentração de corante (ppm)
0,1003	1
0,1004	3
0,1005	5
0,1004	7
0,1003	9

Figura 15 – Dependência da porcentagem de remoção de corante azul de metileno em função de sua concentração utilizando Cloisita-Mag como material adsorvente.



Fonte: Próprio autor

Pode-se observar a alta eficiência como material adsorvente da nanoargila modificada com nanopartículas de magnetita, com adsorção superior a 95% nas concentrações intermediárias. Nota-se também uma tendência de saturação do processo de adsorção para soluções contendo concentrações de azul de metileno superiores a 5 ppm (Tabela 5). Apesar disso, todas as concentrações testadas apresentaram remoção acima de 70%, o que é um resultado bastante promissor.

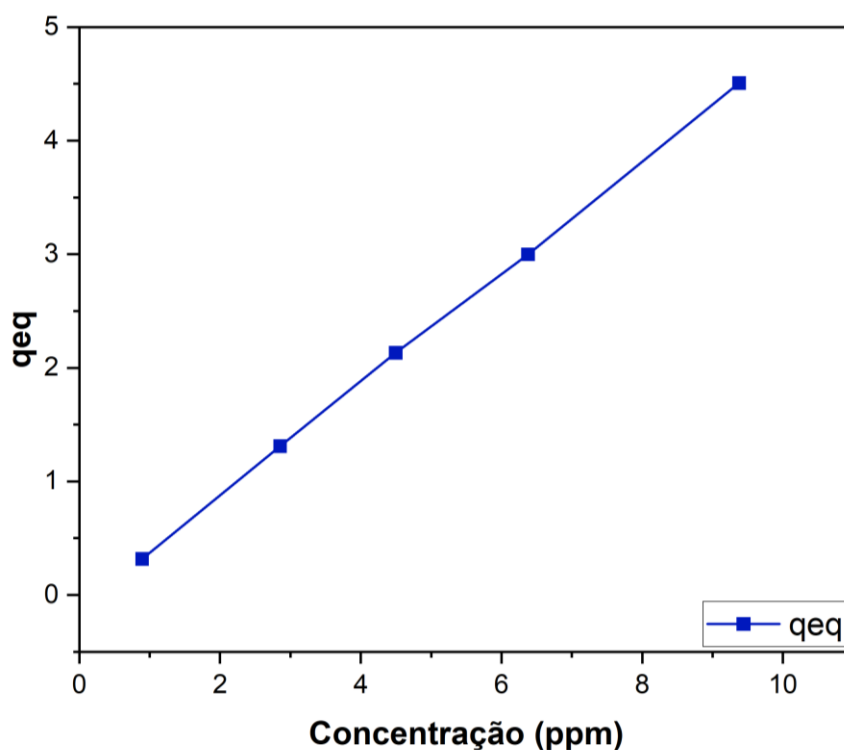
Tabela 5 – Valores de massa de Cloisita-Mag, concentrações de corante azul de metileno utilizados e percentagem de remoção.

Massa (g)	Concentração de corante (ppm)	Remoção (%)
0,1003	1	71,09
0,1004	3	92,06
0,1005	5	95,14
0,1004	7	94,33
0,1003	9	96,40

A Figura 16 representa a relação entre a quantidade de corante adsorvida no estado de equilíbrio (q_{eq}) e a concentração de corante, indicando uma tendência linear. Os valores de q_{eq} alcançaram até 4,5 mg/g, sugerindo que, para cada grama de argila magnética adicionada, é possível remover aproximadamente 4,5 mg de corante.

Observa-se que a nanoargila modificada com nanopartículas de magnetita apresenta elevada eficiência de adsorção, atingindo valores superiores a 95%, Tabela 6. Para concentrações acima de 5 ppm, percebe-se uma tendência de saturação, mas com manutenção de elevados percentuais de remoção, o que reforça o potencial do material como adsorvente.

Figura 16 – Dependência da quantidade de corante adsorvida em função da concentração de corante em solução.



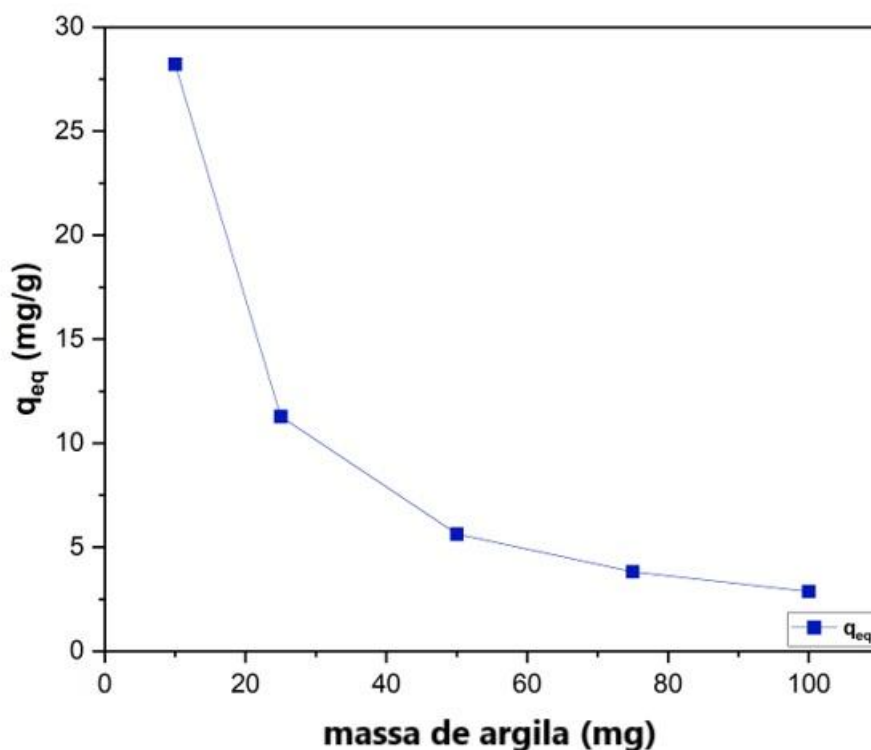
Fonte: Próprio autor

Tabela 6 – Valores de massa de Cloisita-Mag, concentrações de corante azul de metileno e percentagem de remoção.

Massa (g)	Concentração de corante (ppm)	Remoção (%)
0,0103	5	95,62
0,0251	5	95,62
0,0500	5	95,35
0,0749	5	97,10
0,1001	5	97,10

A porcentagem média de remoção nos testes foi superior à observada nos testes primários. O valor mais baixo de remoção foi de 95,35%, indicando uma alta eficiência mesmo com menor massa. A Figura 17 mostra a dependência da quantidade de corante adsorvida em função da massa utilizada.

Figura 17 – Dependência da quantidade de corante adsorvida em função da massa de argila utilizada como material absorvente de azul de metileno.



Fonte: Próprio autor

Mesmo com a menor massa (0,0103 g), a Cloisita-Mag apresentou alta eficiência, evidenciando a elevada capacidade de adsorção do material. Este fator é crucial não apenas para avaliar o desempenho, mas também para estimar o custo-benefício do processo de tratamento de efluentes. A redução da quantidade de adsorvente sem comprometer a eficiência é um ponto chave para a viabilidade técnica e econômica da aplicação em larga escala.

Assim, os resultados obtidos reforçam a aplicabilidade da Cloisita-Mag como um material promissor para adsorção de corantes em meio aquoso, com elevada eficiência, rápida cinética de adsorção e possibilidade de recuperação magnética, características desejáveis em processos de remediação ambiental [75–77].

7. Conclusões

A dissertação teve como objetivo desenvolver uma metodologia simples e de baixo custo para atribuir propriedades magnéticas a argilas, visando à remoção de corantes catiônicos como o azul de metileno.

A Cloisita- Na^+ apresentou tamanho médio de 108 nm, enquanto a Cloisita-Mag reduziu para 80 nm, indicando aglomeração menor e menor espaçamento interlamelar. Os valores de potenciais zeta de -33 mV e -42 mV, respectivamente, confirmaram estabilidade coloidal e natureza aniônica das argilas.

A análise de DRX identificou um pico em $2\theta = 7,08^\circ$ ($d_{001} \approx 1,25$ nm) na Cloisita- Na^+ , que foi alterado na Cloisita-Mag, com divisão do pico ($d_{001} \approx 1,21$ nm) e presença de $2\theta = 32,8^\circ$, evidenciando a incorporação de nanopartículas de ferro. A Cloisita-Mag mostrou eficiência de remoção superior a 95% para o corante azul de metileno, com saturação ≥ 5 ppm e capacidade de adsorção de $\sim 4,5$ mg/g.

A técnica de FTIR revelou modificações nas bandas características de água interlamelar, hidroxilas e ligações Si-O-Si. A análise TG indicou mudanças térmicas atribuídas à incorporação das nanopartículas magnéticas baseadas em ferro. A análise BET apontou aumentos de 190% na área superficial e 170% no volume de poros, favorecendo a adsorção.

As técnicas aplicadas comprovaram o sucesso na modificação magnética da argila, resultando em um material eficiente, sustentável e de fácil separação magnética, com alto potencial para aplicações ambientais.

Referências

1. AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 327–363, 2010.
2. VILLELA, A. L. O. et al. Remoção do corante azul de metileno por adsorção utilizando carvão ativado de caroço de manga. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 21, n. 3, p. 1273–1283, 2017.
3. KUMAR, K. V. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, v. 265, n. 1–3, p. 22–28, 2011.
4. ROBATI, D. Adsorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and sodium montmorillonite composite: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 3, p. 551–559, 2013.
5. YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172–184, 2014.
6. BHATTACHARYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of methylene blue on neem leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n. 1–3, p. 97–109, 2004.
7. LAHRICHI, A. et al. Adsorption of methylene blue on clay: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Procedia Engineering*, v. 33, p. 484–490, 2012.
8. CHANG, P. H. et al. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄ nanoparticles functionalized on montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 100, p. 173–181, 2014.
9. LI, Y. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by a novel composite biosorbent: magnetic cellulose/gelatin blend crosslinked with epichlorohydrin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 82, p. 706–716, 2016.
10. WANG, L. et al. Removal of methylene blue using organic–inorganic hybrid materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 487, p. 248–256, 2016.
11. ZANONI, M. V. B. et al. Photocatalytic degradation of dyes and organic pollutants in wastewater. *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 623–631, 2013.
12. ALMEIDA, C. A. P. et al. Use of clay and modified clays in the removal of dyes from aqueous solution. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1249–1255, 2009.
13. PEZOTTI, M. et al. Uso de argilas e seus derivados na adsorção de corantes têxteis em solução aquosa. *Revista Matéria*, v. 23, n. 2, p. 1–18, 2018.
14. SALIM, M. et al. Magnetic clay nanocomposites for wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 62, p. 266–275, 2018.
15. LI, Y. et al. Preparation and characterization of novel drug-loaded montmorillonite/graphene oxide nanocomposites for oral delivery applications. *Pharmaceutics*, Basel, v. 12, n. 1, p. 51, 2020.
16. MUHAMMAD, F. et al. Magnetically separable nanocomposites for dye removal. *Journal of Environmental Management*, v. 206, p. 1112–1120, 2018.

17. BAEK, C. et al. Zeolite adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 6, p. 103466, 2019.
18. WANG, Y. et al. Ion-exchange properties of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 272, p. 109–116, 2018.
19. SMITH, M. et al. Tailoring zeolite pores for selective dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 295, p. 109894, 2020.
20. SHI, X. et al. Magnetic zeolite composites for dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, p. 121357, 2020.
21. ZHANG, C. et al. Magnetically modified zeolites for catalytic degradation of dyes. *Catalysis Today*, v. 356, p. 581–588, 2020.
22. RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.
23. NGUYEN, T. A. H. et al. Chitosan-based adsorbents for dyes: A review. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 4, p. 766–781, 2014.
24. WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.
25. SHENG, G. et al. Enhanced adsorption of methylene blue on chitosan/magnetic hydroxyapatite composite beads. *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p. 298–306, 2015.
26. ZHAO, G. et al. Adsorption of cationic dyes on chitosan-based magnetic composite adsorbent. *Bioresource Technology*, v. 218, p. 123–132, 2016.
27. DABROWSKI, A. Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.
28. IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.
29. ALMEIDA, C. A. P. et al. Adsorption behavior of methylene blue on activated carbon prepared from bamboo waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 207–215, 2008.
30. BERGAUDEAU, B. et al. Physicochemical characterization of clays for environmental applications. *Applied Clay Science*, v. 43, n. 2, p. 200–208, 2009.
31. MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, v. 17, n. 5–6, p. 207–221, 2000.
32. BERGER, R. et al. Clay mineral adsorbents: fundamentals and applications. *Applied Clay Science*, v. 65–66, p. 1–14, 2012.
33. SANTOS, L. B. et al. Organophilic clays for removal of organic pollutants from aqueous systems: A review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, p. 101942, 2021.
34. ZHU, H. et al. Magnetic organoclay nanocomposites for environmental remediation: synthesis, characterization, and application. *Journal of Hazardous Materials*, v. 369, p. 84–96, 2019.

35. SILVA, T. L. et al. Adsorptive removal of methylene blue using modified synthetic laponite clay: kinetics, isotherms and thermodynamics. *Applied Clay Science*, v. 147, p. 103–110, 2017.
36. MAHMOUDI, S. et al. Efficient removal of dyes by functionalized laponite nanoclay: effect of interlayer surfactant. *Applied Surface Science*, v. 464, p. 458–466, 2019.
37. LI, Y. et al. Fe₃O₄/Laponite nanocomposites for methylene blue removal: magnetic separation and reusability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, p. 103641, 2020.
38. ALMEIDA, L. A. et al. Hectorite clay modified with quaternary ammonium salts for organic dye removal. *Applied Clay Science*, v. 120, p. 100–108, 2016.
39. FENG, Y. et al. Chitosan/hectorite nanocomposite membranes for enhanced dye removal: fabrication, performance and mechanism. *Separation and Purification Technology*, v. 245, p. 116918, 2020.
40. RAMOS, R. L. et al. Saponite clay modified with surfactants for removal of organic contaminants. *Applied Clay Science*, v. 105–106, p. 170–177, 2015.
41. LIN, S. H. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto surfactant-modified saponite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p. 62–70, 2005.
42. CHEN, W. et al. Preparation and characterization of Cloisite-based organoclays for wastewater treatment. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 33–38, 2010.
43. AMORIM, J. D. P. et al. Adsorptive removal of dyes by Cloisite organoclay: equilibrium, kinetics and regeneration. *Journal of Environmental Management*, v. 246, p. 124–134, 2019.
44. ZHU, H. et al. Magnetic Cloisite/Fe₃O₄ nanocomposites for dye removal from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, v. 389, p. 121889, 2020.
45. SONG, Z. et al. Preparation of Cloisite-based magnetic nanocomposites for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104245, 2020.
46. CHANG, P. H. et al. Magnetic clay composite for dye adsorption and magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 148–155, 2009.
47. WANG, Y. et al. Ion-exchange properties of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 272, p. 109–116, 2018.
48. ZHANG, X. et al. A comprehensive study on magnetic composite for methylene blue adsorption. *Environmental Research*, v. 182, p. 109009, 2020.
49. CHEN, Y. et al. Stability and reusability of magnetic clay composites. *Environmental Technology*, v. 41, p. 803–814, 2020.
50. LI, J. et al. Magnetically separable adsorbents for dye removal: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 361–377, 2017.
51. ZHAO, S. et al. Adsorption behavior of magnetically modified clays for dye removal. *Applied Clay Science*, v. 158, p. 114–123, 2018.
52. SMITH, M. et al. Application of magnetic clays for environmental remediation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 88, p. 38–49, 2020.

53. WU, M. et al. Superparamagnetism and structure of Fe_3O_4 nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 45, p. 513–518, 2010.
54. BAEK, C. et al. Zeolite adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 6, p. 103466, 2019.
55. NOH, J.; OSMAN, O. I.; AZIZ, S. G.; WINGET, P.; BRÉDAS, J.-L. Magnetite Fe_3O_4 (111) surfaces: Impact of defects on structure, stability, and electronic properties. *Chemistry of Materials*, v. 27, p. 5856–5863, 2015.
56. CAO, Y. et al. Controlled synthesis of magnetite nanoparticles via co-precipitation. *Materials Letters*, v. 63, p. 2474–2476, 2009.
57. LI, Z. et al. Fe_3O_4 -based nanocomposites: Synthesis and application in water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 288, p. 306–319, 2016.
58. XU, R. et al. In situ synthesis of Fe_3O_4 on clay for effective adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 527, p. 34–41, 2017.
59. QIN, Y. et al. Surface interaction of Fe_3O_4 nanoparticles and natural clays. *Applied Surface Science*, v. 396, p. 309–317, 2017.
60. AHN, J. et al. Coprecipitation synthesis of magnetite-clay composites: effects of pH and temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, p. 17135–17144, 2016.
61. YANG, H. et al. Impregnation method for magnetic composites: performance and stability. *Journal of Hazardous Materials*, v. 343, p. 227–235, 2018.
62. TANG, X. et al. Sol-gel synthesis of Fe_3O_4 @clay nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 189, p. 29–36, 2017.
63. LUO, Y. et al. Hydrothermal synthesis of magnetic clay composites for adsorption. *Journal of Materials Research*, v. 32, p. 1675–1684, 2017.
64. SOUZA, F. M. et al. Comparison of synthesis methods for magnetic adsorbents. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 16, p. 100469, 2021.
65. ZHAO, W. et al. Optimization of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio and pH in Fe_3O_4 synthesis. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 19, p. 267, 2017.
66. LI, Z. et al. Influence of reaction parameters on magnetic clay adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 11720–11730, 2020.
67. WANG, Q. et al. Performance of Fe_3O_4 /clay adsorbents for dye removal. *Desalination*, v. 401, p. 15–24, 2017.
68. ZHU, X. et al. Cloisite-based magnetic materials for environmental remediation. *Applied Surface Science*, v. 456, p. 246–253, 2018.
69. SILVA, A. M. et al. Adsorption and regeneration performance of Cloisite/ Fe_3O_4 composites. *Separation and Purification Technology*, v. 240, p. 116605, 2020.
70. ALMEIDA, T. F. et al. Removal of textile dyes using magnetic clays: pilot-scale evaluation. *Journal of Environmental Management*, v. 250, p. 109469, 2019.
71. SOUZA, R. F. et al. Real textile wastewater treatment with Cloisite/ Fe_3O_4 . *Environmental Technology & Innovation*, v. 22, p. 101505, 2021.
72. SILVA, C. E. et al. High-performance adsorption of methylene blue by montmorillonite/ Fe_3O_4 . *Applied Clay Science*, v. 182, p. 105283, 2019.

73. SOUZA, A. G. et al. Kinetic studies of methylene blue adsorption on Cloisite-based composites. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 9, p. 100185, 2022.
74. PEREIRA, D. S. et al. Comparative performance of Laponite-based magnetic adsorbents. *Environmental Technology*, v. 42, p. 3121–3133, 2021.
75. MARTINS, J. L. et al. Hectorite-based composites for methylene blue adsorption. *Environmental Pollution*, v. 259, p. 113872, 2020.
76. GUO, Y. et al. Performance of magnetic Laponite adsorbents. *Environmental Research*, v. 184, p. 109336, 2020.
77. YANG, S. et al. Hectorite-magnetite nanocomposites for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, p. 103279, 2019.
78. CHEN, X. et al. Regeneration performance of hectorite/Fe₃O₄ composites. *Applied Clay Science*, v. 191, p. 105594, 2020.
79. XIE, Y. et al. Adsorption capacity and reusability of different magnetized clays. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 146, p. 128–138, 2019.
80. ZHAO, M. et al. Evaluation of magnetic clay composites for industrial wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 6, p. 2223–2232, 2020.
81. SILVA, L. M. et al. Kinetic modeling of methylene blue adsorption on magnetized montmorillonite. *Separation Science and Technology*, v. 57, p. 1501–1512, 2022.
82. SOUZA, C. R. et al. Cloisite/Fe₃O₄ for real wastewater: efficiency and regeneration. *Environmental Technology*, v. 43, p. 1898–1910, 2023.
83. PEREIRA, R. G. et al. Laponite/Fe₃O₄ adsorption behavior and regeneration. *Materials Chemistry and Physics*, v. 260, p. 124152, 2021.
84. MARTINS, V. P. et al. Hectorite-magnetite performance in multiple adsorption cycles. *Applied Surface Science*, v. 530, p. 147206, 2020.
85. ALMEIDA, M. A. et al. Comparative analysis of magnetized clays for dye removal. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 14, p. 100365, 2020.