



ALICE LIBERATO RIBEIRO SALES

**ARGILAS PILARIZADAS E MODIFICADAS DE Fe, Ni E Mn
PARA O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE
POLUENTES ORGÂNICOS**

LAVRAS – MG

2023

ALICE LIBERATO RIBEIRO SALES

**ARGILAS PILARIZADAS E MODIFICADAS DE Fe, Ni E Mn PARA O PROCESSO
DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica para obtenção do título de Doutor.

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho
Orientadora

Prof. Dr. Jonas Leal Neto
Coorientador

**LAVRAS – MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Sales, Alice Liberato Ribeiro.

Argilas pilarizadas e modificadas de Fe, Ni e Mn para o processo de degradação e adsorção de poluentes orgânicos / Alice Liberato Ribeiro Sales. - 2023.

110 p. : il.

Orientador(a): Iara do Rosário Guimarães Carvalho.

Coorientador(a): Jonas Leal Neto.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Argila Modificada com Fe Ni e Mn. 2. Otimização multivariada. 3. Processos adsorptivos/degradativos. I. Carvalho, Iara do Rosário Guimarães. II. Neto, Jonas Leal. III. Título.

ALICE LIBERATO RIBEIRO SALES

**ARGILAS PILARIZADAS E MODIFICADAS DE Fe, Ni E Mn PARA O PROCESSO
DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS**

**PILLARED AND MODIFIED CLAYS OF Fe, Ni AND Mn FOR THE PROCESS OF
DEGRADATION AND ADSORPTION ORGANIC POLLUTANTS**

Tese apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA, em 29 de Maio de 2023

Dra. Paulize Honorato Ramos	IFSULDEMINAS
Dra. Eliane Cristina de Resende	IFMG
Dra. Jenaina Ribeiro Soares	UFLA
Dra. Pricila Maria Batista Chagas	UFLA

Profa. Dra Iara do Rosário Guimarães Carvalho

Orientadora

Prof. Dr. Jonas Leal Neto

Coorientador

LAVRAS – MG

2023

Dedicado à minha família

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer à DEUS a oportunidade de concluir mais um degrau da minha caminhada acadêmica. Foram muitos obstáculos, incluindo a Pandemia da Covid-19.

Agradeço aos meus pais Everaldo e Silvana, pessoas fortes, que me ensinaram a driblar as adversidades e superar os desafios. Meu porto seguro.

Aos meus irmãos, André, Luís Henrique e Luciano (*in memoriam*) que sempre juntos, me apoiam e encorajam.

À toda minha família, que sempre se mantiveram unidos e firmes ao meu lado.

Ao meu marido Anderson, somos um time, e um time se mantém forte e unido nas vitórias e nas adversidades. Agradeço imensamente seu apoio.

E especialmente aos meus filhos, Manuela e João Arthur, que são a base, alicerce, meu porto seguro, minha motivação diária para continuar seguindo em frente sempre.

Agradeço, com muita gratidão, aos meus amigos do laboratório de química. Pessoas incríveis, que apoiaram, ajudaram, compartilharam momentos incríveis, não irei citar nomes para não esquecer de ninguém. Sou muito grata, aos alunos de IC com quem tive o prazer de trocar conhecimento e experiências. Amigos e colegas que a UFLA proporcionou durante esses anos de estudos.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dra. Iara do Rosário Guimarães e Prof. Dr Jonas Leal Neto, e estendo a todos os professores do Departamento de Química da UFLA. Foram muitos anos de convívio e aprendizado.

A todos os funcionários administrativos e técnicos do Departamento de Química.

Ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A inovação e o desenvolvimento contínuo de novos materiais são essenciais para impulsionar o progresso científico e tecnológico, possibilitando a criação de soluções mais eficientes e sustentáveis. As argilas em geral são abundantes, de baixo custo e acessíveis. Constituídas basicamente por tetraedros de silício e octaedros de alumínio (2:1) coordenados a átomos de oxigênio, em sua gênese pode apresentar substituições isomórficas que configuram uma carga negativa as suas lamelas, conseqüentemente, existem cátions interlamelares compensadores de carga que em solução aquosa são trocados por outros cátions. A pilarização é uma modificação bastante conhecida, onde agentes intercalantes de polioxocátions são trocados (inserido) aumentando o distanciamento entre as lamelas, e após calcinação geram pilares de óxidos. O agente intercalante pioneiro é o íon de Keggin, uma estrutura complexa contendo alumínio e oxigênio. No entanto, estudos propõem a inserção de novos metais em sua estrutura (Keggin íon), substituindo parcial ou totalmente os átomos de alumínio por outros metais, como Fe, Ni e Mn. Neste trabalho, utilizou-se quimiometria, otimização de multivariáveis para prever possíveis combinações de porcentagens de substituição molar de sais de Fe, para a inserção de Ni e Mn, e além disso, buscou compreender a quantidade em mmol de íons totais por grama de argila seria o ideal na intercalação. Uma revisão da literatura definiu a faixa de trabalho, definindo os níveis máximo e mínimo como ponto de partida. A partir dos dados originados do design experimental, foram preparados os agentes intercalantes para processo de pilarização, embora a troca catiônica pareça simples, muitas etapas são necessárias até a calcinação, onde são gerados óxidos metálicos, que então tornam-se pilares e/ou agregados em à superfície de argila. A estrutura ordenada da argila natural após a modificação pode inferir uma desordem estrutural, com diminuição da intensidade e alargamento do pico d(001), o que muitas vezes indica uma argila esfoliada ou delaminada. Esses novos materiais argilosos foram utilizados para remover contaminantes orgânicos em solução aquosa, sendo que, novas possibilidades de interação com o adsorvato podem surgir. Nesta perspectiva, a segunda parte deste trabalho compreende um artigo contendo os ensaios de síntese, caracterização e adsorção/degradação de argila modificada com Fe, Ni e Mn visando a remoção do corante Azul de metileno, abrangendo os modelos isotérmicos, termodinâmicos, cinéticos e de citotoxicidade. Estes estudos podem ser utilizados como ponto de partida para novos testes para adsorção de metais pesados, assim como testes de degradação em sistemas distintos.

Palavras-chave: Argila. Otimização multivariada. Argila modificada. Fe, Ni, Mn. Processos adsorptivos. Azul de Metileno.

ABSTRACT

Innovation and continuous development of new materials are essential to leveraging scientific and technological progress, enabling more efficient and sustainable solutions. In general, clays are abundant, cheap, and accessible. They are constituted by silicon tetrahedrons and aluminum octahedra (2:1) coordinated to oxygen atoms; in their genesis they can present isomorphic substitutions that configure a negative charge in their lamellae, consequently, there are cations which are interlamellar charge compensators, and in aqueous solution they can be exchanged by other cations. Pillarization is a well-known modification where intercalating polyoxocation agents are exchanged (inserted) to increase the distance between the lamellae, generating oxide pillars after calcination. The Keggin ion is the pioneering intercalating agent, presenting a complex structure, containing aluminum and oxygen. However, studies propose the insertion of new metals in its structure (Keggin ion), by replacing partially or completely the aluminum atoms by other metals, like Fe, Ni and Mn. In this work, chemometrics and multivariable optimization have been used to predict combinations of mole replacement percentages of Fe salts, to insert Ni and Mn; furthermore, sought to understand the amount in mmol of total ions per grams of clay would be the ideal intercalating. A literature review defined the working range, setting the maximum and minimum levels, as the starting point. From the originating data the experimental design, the intercalating agents were prepared for the pillarization process, however, although the cation exchange seems simple, many steps are necessary until calcination, where metal oxides are generated, and then become pillars and/or aggregates on the clay surface. The ordered structure of the natural clay after modification can infer in a structural disorder, with an intensity decreasing and widening of the d(001) peak, which often indicates an exfoliated or a delaminated clay. These new clayey materials were used to remove organic contaminants in aqueous solution, whereas, even that disorder occurs, new possibilities of interaction with the adsorbate may arise. In this perspective, the second part of this work comprises an article containing the synthesis, characterization, and adsorptive/degradation tests of the modified clay with Fe, Ni and Mn, aiming to remove the methylene blue dye, covering the isothermal, thermodynamic, kinetic and cytotoxicity models. These studies could be used as a starting point for new heavy metal adsorption tests, as well as degradation tests in different systems.

Keywords: Clay. Multivariate optimization. Modified clay. Fe, Ni, Mn. Adsorptive processes. Methylene Blue.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	18
1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Argilas.....	12
2.1.2	Estrutura e Classificação.....	12
2.2	Argilas Bentoníticas.....	16
2.3	Argilas Pilarizadas.....	16
2.3.1	Preparação agente intercalante/pilarizante.....	18
2.3.2	Ultrassom na síntese de pilarização argila.....	21
2.3.3	Intercalação e pilarização da argila	22
2.4	Argila delaminada/esfoliada	24
2.5	Argila modificada/pilarizada utilizando metais Fe, Ni e Mn.....	26
2.6	Adsorção	28
2.6.1	Fatores que influenciam no processo de adsorção	29
2.7	Azul de Metileno (AM).....	32
2.7.1	Azul de Metileno e interação com a superfície do adsorvente	33
2.8	Processos Fenton.....	35
2.8.1	Reações Fenton ou Tipo-Fenton heterogêneo.....	36
2.9	Design experimental na síntese de novos materiais	38
	REFERÊNCIAS.....	40
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO 1	47
	ARTIGO 1	48
	ARGILA MODIFICADA COM Fe, Ni e Mn: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES ADSORTIVOS/DEGRADATIVOS COM CORANTE CATIONICO	48
	Introdução	50
	Metodologia	51
	Conclusão.....	94
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICE A- MATERIAL SUPLEMENTAR.....	106

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

As argilas são ativos minerais advindos de rochas sedimentares conhecidas desde os primórdios das civilizações em que eram utilizadas para construir utensílios domésticos e ferramentas. Na atualidade estão presentes nas áreas cosmético, farmacêutico, ambiental entre outros. De modo geral, são definidas como rocha formada de pequenas partículas de granulometria $\leq 2\text{nm}$ constituídos de argilominerais e impurezas, apresentando característica plástica na presença de água (GOMES, 1988).

Estruturalmente são basicamente constituídas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio coordenados a átomos de oxigênio, e por apresentarem substituição isomórfica em sua gênese, podem conter Fe^{3+} , Mg^{2+} e Al^{3+} o que acarreta em uma superfície com caráter aniônico, ou seja, com excesso de cargas negativas relativa aos átomos de oxigênios. Para que seja compensado o desequilíbrio de cargas, no seu espaço interlamelar existem cátions compensadores de carga (Na^+ e Ca^{2+}) cuja interação é mantida por forças de Van der Waals. A classificação das argilas mais difundida, baseia-se na quantidade de camadas tetraédricas (T) e octaédricas (O) existentes na célula unitária, como por exemplo as esmectitas, na qual consiste em duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica, são denominadas de 2:1, inseridas nesta classificação, encontra-se as argilas montmorilonitas e bentonitas (TOURNASSAT et al., 2015).

Com o passar dos anos, as argilas foram sendo estudadas e investigadas, agregando valor comercial interessante, sendo empregadas para diversas áreas, inclusive para a remediação ambiental, isto se dá devido as suas propriedades de expansão, adsorção, rigidez quando seca, área superficial e certa resistência a temperaturas mais elevadas. Pesquisadores começaram a investigar modificações na sua estrutura, afim de torná-las mais resistentes a altas temperaturas ($>300^\circ\text{C}$) assim como aumentar seu espaço interlamelar e permitir acesso aos sítios ativos para processos de adsorção, e além disso, serem aplicada em processos catalíticos, pois mesmo apresentando o ferro (usualmente utilizado nos processos Fenton) em suas lamelas não são suficientes para tais processos (NAJAFI et al., 2021).

Uma das modificações que possibilitam as argilas apresentar porosidade permanente, serem resistentes a altas temperaturas e comparáveis as zeólitas, são denominadas argilas pilarizadas (PILCs). As PILCs são formadas por troca de cátions interlamelares por compostos volumosos, geralmente inorgânicos, constituídos por metais, que após o processo de

intercalação passam por tratamento térmico (calcinação) gerando entre as lamelas óxidos ou aglomerados metálicos que corroboram para aumento da porosidade permanente, e as tornam peneiras moleculares menos seletivas do que as zeólitas (COOL; VANSANT, 1998).

Entretanto, diante das inúmeras etapas do processo de modificação das argilas, podem ocorrer certa desorganização cristalina das lamelas, sendo atribuído o termo argila delaminada/esfoliada. Esta desordem, é observada por meio da análise de difração de raios-X, na qual possibilita verificar diminuição e alargamento ou até mesmo desaparecimento total do pico situado aproximadamente em $2\theta=5^\circ$ (característico de argilas bentônicas e montmorilonitas) (MAHBOUB et al., 2006). Esta desordem torna-se interessante para argilas, pois a partir desta alteração, a porosidade advinda naturalmente pode ser melhorada ou até mesmo acarretar em aparecimento de novos poros, auxiliando nos processos de remediação ambiental.

Diante do exposto, este trabalho está dividido em duas partes, a primeira compreende referencial teórico que permeia todo o contexto das argilas, etapas de modificações, abrangendo o processo de adsorção e reações Fenton/tipo-Fenton com a molécula orgânica modelo Azul de Metileno (AM). Para a síntese dos novos materiais utilizou-se o design experimental, que neste referencial também foi evidenciado.

A segunda parte, consiste em um artigo (preliminar), que aborda toda a modificação da argila natural (Volclay) com os cátions metálicos Fe, Ni e Mn adicionados simultaneamente na forma de agente pilarizante, em que as razões molares de substituição nos sais de Fe, assim como a quantidade total de íons adicionados por grama de argila, foram propostas baseadas em otimização das variáveis, tendo níveis mínimos e máximos definidos para as três variáveis, por meio da quimiometria (Central Composite Design - CCD). A argila modificada com maior capacidade de adsorção em condições ambientalmente favoráveis foi caracterizada e testes isotérmicos, cinéticos e termodinâmico foram aplicados. Ainda foram realizados testes de citotoxicidade (preliminar), além de estudo inicial para abordagem dos novos materiais para degradação na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Argilas

As argilas estão presentes nos solos de diversas regiões do mundo, sendo conhecidas da humanidade desde os princípios das civilizações, utilizadas para confecção de instrumentos (ferramentas) e utensílios domésticos (GOMES, 1988)

Definir o termo argila é complicado e vem sendo discutido por anos. De acordo com JNCs (Joint Nomenclature Committes) citado no livro de Bergaya, Theng e Lagaly (2006) argilas são:

“...material de ocorrência natural composto principalmente de minerais de grão fino, que geralmente é plástico na quantidade apropriada de água e endurece quando seco ou queimado” (BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

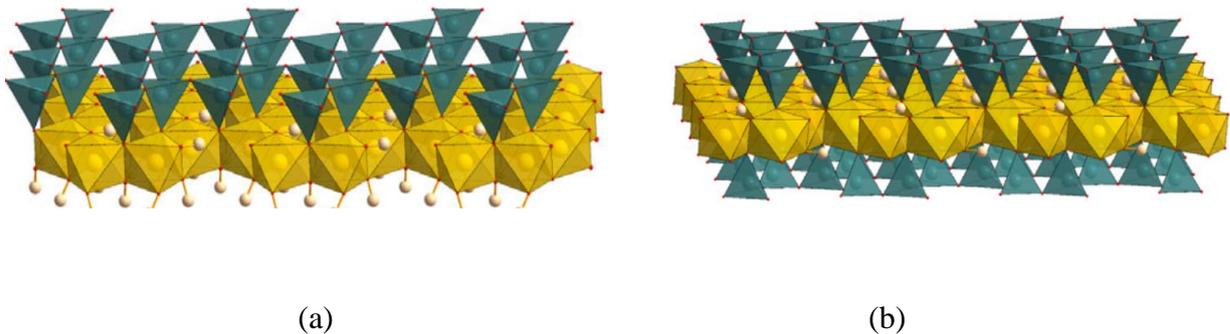
Além destas particularidades, considera-se que as argilas são essencialmente constituídas por minerais argilosos (argilominerais), e devido a isso apresentam propriedades extremamente úteis, associados a modificações superficiais e/ou internas via adsorção, troca catiônica, a sua plasticidade, e também ao aspecto consistente, rígida, e alta dureza (altas temperaturas). Por fim, as argilas de um modo geral, são definidas como rochas com partículas finas de granulometria $\leq 2\mu\text{m}$ constituídas por argilominerais, mas que podem conter impurezas, minerais não argilosos (quartzo, feldspato, mica, etc.) e matéria orgânica (GOMES, 1988; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

2.1.2 Estrutura e Classificação

As argilas contém essencialmente silicatos de alumínio hidratados, apresentam estrutura cristalina constituídas de folhas octaédricas (O) e tetraédricas (T) organizadas na forma de lamelas, devido a isso são denominados de modo genérico como filossilicatos (do grego, *phylos*=folha). A estrutura tetraédrica apresenta um metal central (M) geralmente silício (Si^{4+}), e ocasionalmente alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe^{3+}) coordenado a quatro átomos de oxigênio (MO_4), na qual o compartilhamento de três destes oxigênios formam as lamelas tetraédricas numa estrutura bidimensional “hexagonal” (TOURNASSAT et al.,2015). De modo análogo, as estruturas hexagonais ou pseudo-hexagonais das lamelas octaédricas são formadas devido ao compartilhamento dos oxigênios presentes nas bordas do arranjo da coordenação, em que o metal central identificado frequentemente é o alumínio (Al^{3+}) entretanto, devido a substituição isomórfica, podem apresentar outros cátions como o magnésio (Mg^{2+}), e ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+})(TOURNASSAT et al.,2015).

As camadas estruturais, que são os agrupamentos das folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O), podem se condensarem de várias maneiras, de modo que os argilominerais são classificados de acordo com as camadas formadas na sua estrutura. Essas camadas podem ser formadas por: uma lamela tetraédrica e uma octaédrica, denominadas 1:1 ou TO (FIGURA 1a); duas tetraédricas e uma octaédrica 2:1 ou TOT (FIGURA 1b) e o seu empilhamento formam a configuração da unidade estrutural (TOURNASSAT *et al.*,2015).

Figura 1 – Representação geral das estruturas dos argilomineais de arranjo T:T ou TO(a) e 2:1 ou TOT(b)



Fonte: Tournassat *et al.* (2015)

O número de camadas tetraédricas, é a pioneira na classificação dos argilominerais, descoberto utilizando técnicas como difração de raios-X e de elétrons, que permite a identificação de aspectos cristalográficos. Entretanto, com o desenvolvimento diferentes técnicas tais como, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Mossbäuer, entre outros, possibilitaram o surgimento de novas classificações. Dentre esses, pode-se citar grupos classificados de acordo com (GOMES, 1988):

- 1- Grupo-carga elétrica/formula unitária;
- 2- Sub-grupo conhecido como trioctaédrico e dioctaédrico (relacionado a ocupação dos sítios octaédricos) ou seja, na população de átomos presentes na folha octaédrica;
- 3- Espaços intercamadas (cátions existentes);
- 4- Ligações químicas prevaletentes nas regiões intercamadas.

Nos grupos observados na Tabela 1, as esmectitas são as mais conhecidas e utilizadas para processos que envolvem modificação química estrutural. O grupo 2:1 dioctaédricas na qual está inserida, pode ser diferenciado de acordo com o cátion existente entre as lamelas,

frequentemente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , que compensam os excessos cargas negativas relacionada com as substituições isomórficas presentes tanto na camada octaédrica quanto na camada tetraédrica (FONSECA et al. 2016), sendo que estas camadas são mantidas por forças de Van der Waals. A presença desses cátions possibilita modificações relacionadas ao espaçamento basal devido a propriedades como hidratação – expansão e posterior troca iônica com outras substâncias (oligômeros) (LUNA;SCHUCHARDT, 1999)

Tabela 1 – Exemplos representativos dos minerais cristalinos.

Tipos de lamelas	Grupo	Sub-grupo	Espécie
2:1	Esmectitas	Di	Montmorilonita $\text{E}^{+}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,37})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
		Tri	Estevensita $2\text{E}^{+}_{2x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculita	Tri	Vermiculita $\text{E}^{+}_{0,86}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
1:1	Caulinita	Di	Caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_6$

Fonte: Adaptada de Gomes (1988)

A forma de mensurar a quantidade de cátions interlamelares é determinada pela capacidade de troca catiônica (CTC) e são expressos de acordo com a IUPAC, em cmol/Kg, mas é comumente denotado na literatura em miliequivalente/100g de argila seca (meq/100g). Determinar com precisão CTC é um desafio, porque existem variáveis que podem alterá-los, como por exemplo, pH (deve ser neutro), natureza dos cátions trocáveis, tamanho de partícula, temperatura entre outros. Alguns exemplos podem ser observados na Tabela 2 (BERGAYA; LAGALY; VAYER, 2006):

Tabela 2 – Capacidade de troca iônica de alguns minerais em meq/100g de argila.

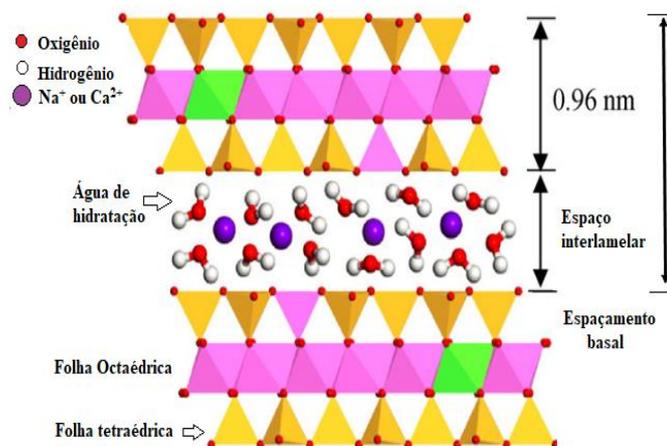
Espécie	CTC (=meq*/100G)
Montmorilonita	70-120
Vermiculita	130-210
Mica	> 5
Caolinita	3-15

*meq: miliequivalente/100g de argila seca

Fonte: Adaptada Bergaya;Lagaly;Vayer (2206)

Dentro do grupo das esmectitas, a montmorilonita (MMT) é umas das mais conhecidas argilas utilizadas para processos de adsorção de metais (AKPOMIE;DAWODU, 2014), fármacos (CHAUHAN;SAINI;SUTHAR, 2019), pesticidas e corantes (LEZEHARI *et al.*, 2010), podendo variar também sua forma, como utilizando encapsulamento/imobilização com quitosana (AZZAM *et al.*, 2016) e alginato (UYAR;KAYGUSUZ;ERIM, 2016). A estrutura das MMT são classificada em 2:1 (FIGURA 2), apresentam ótimas características relacionadas a superfície hidrofílica, que possibilita a penetração da água e possivelmente de outras moléculas que apresentam polaridade dentro das galerias (espaços); alta capacidade de troca catiônica (permite torna-las anfifílicas); alta área superficial; baixo custo; boa disponibilidade dessa maneira contribuindo significativamente para desenvolvimento de novos materiais (NAJAFI *et al.*, 2021; BEE *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2016).

Figura 2 – Estrutura geral para montmorilonita – esmectita 2:1



Fonte: Adaptada Zhu et al. (2016)

2.2 Argilas Bentoníticas

As argilas bentoníticas, pertencente também ao grupo das esmectitas apresentam alto grau de montmorilonita na sua constituição, além de outros minerais argilosos, como beidelite (rica em Al), saponite (rica em magnésio), hectorite (rica em lítio e magnésio) e nontronite (rica em ferro). A gênese do filossilicato bentonita é geralmente associada alteração de rochas piroclásticas e/ou vulcanoclásticas (SIRITONGKHAM *et al.*, 2020). Dentre as mais diversas argilas denominadas bentoníticas, as sódicas e cálcicas são as mais utilizadas no contexto de pesquisas e na indústria devido as propriedades expansão na presença de água e adsorção de íons em solução (ADEYEMO *et al.*, 2017).

As propriedades relacionadas com a adsorção são provenientes das camadas de silício e alumínio, que ao apresentarem substituição isomórfica por elementos com cargas distintas, geram um excesso de carga negativa na sua superfície, desse modo, compostos catiônicos e contaminantes metálicos (PANDEY, 2017) são adsorvidos com maior facilidade, entretanto, essa propriedade pode ser melhorada via modificação estrutural, purificação e/ou tratamento da argila (SANCHEZ;ALVAREZ;OLLIER, 2019; KRUPSKAYA *et al.*, 2019; KHANKHASAEVA *et al.*, 2017) e dessa forma, possibilitar adsorção de outras espécies, como por exemplo, aniônicas (KHELIFI *et al.*, 2018), orgânicas (HUANG *et al.*, 2017) e contaminantes inorgânicos (YILDIZ *et al.*, 2019) e além disso, contribuir para catálise via processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton, reações tipo-Fenton) (KHANKHASAEVA *et al.*, 2017).

Dentro das modificações químicas e estruturais que possibilitam a vasta aplicabilidade de argilominerais, podemos destacar as denominadas de argilas pilarizadas e as argilas delaminadas/esfoliadas.

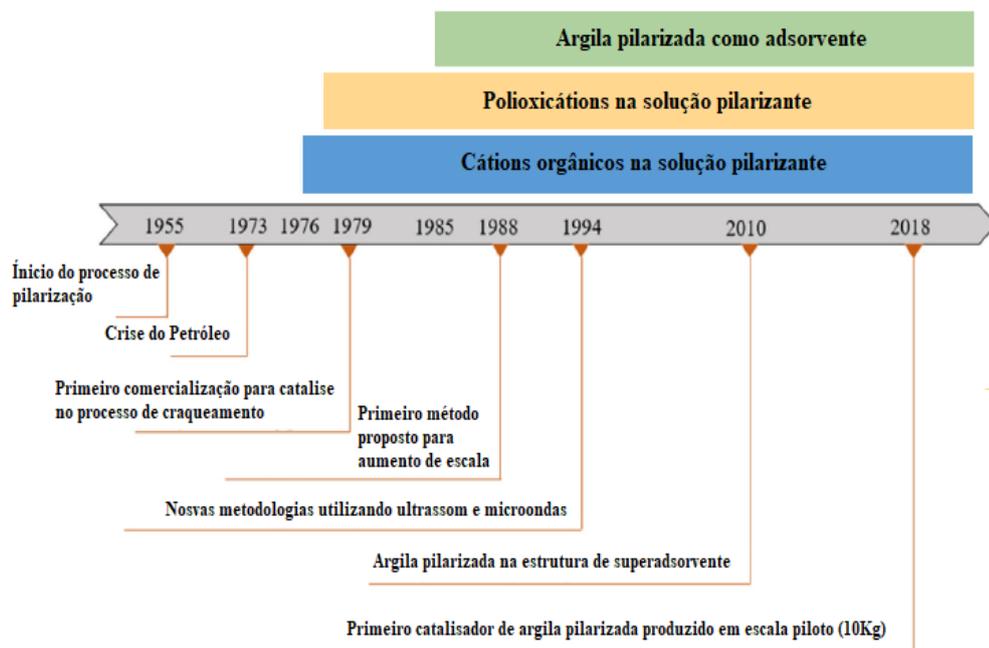
2.3 Argilas Pilarizadas

As argilas tem uma vasta aplicabilidade, principalmente relacionadas à adsorção, entretanto, para processos catalíticos apresentam desvantagem de seus poros (sítios) não serem permanentes, ou seja, o espaço interlamelar não torna-se acessível para processos químicos (COOL;VANSANT, 1998). Modificações químicas que estruturam (pilares) as lamelas com distanciamento permanente gera novos sítios ativos expostos e conseqüentemente aprimora as

propriedades físico-químicas pré-existent nas argilas naturais (BERTELLA;PERGHER, 2015). Dentro desse contexto, as argilas pilarizadas são potencialmente promissoras para processos químicos que envolvem degradação e adsorção.

Historicamente (FIGURA 3), o primeiro relato sobre as PILCs foi publicado em 1955 por Barrer e MacLeod, onde obtiveram montmorilonita microporosa, cujo espaço interlamelar era ocupado por íons de tetraalquilamônio. Os minerais argilosos com pilares orgânicos, apresentaram pouca estabilidade térmica em altas temperaturas, mas seria uma nova classe de materiais porosos utilizados para adsorção seletiva, por exemplo. As primeiras publicações relacionadas PILCs contendo pilares inorgânicos foram por volta de 1970, entretanto, somente após a crise mundial do petróleo em 1973 as sínteses destes materiais começaram a tomar proporções maiores, visto que sua aplicabilidade estava voltada para o craqueamento do petróleo (NAJAFI et al. 2021).

Figura 3 – Datas importantes no desenvolvimento da argila pilarizada.



Fonte: Adaptada Najafi *et al.* (2021)

As PILCs necessariamente precisariam nas primeiras sínteses, apresentar poros iguais ou superiores as zeólitas, alta área superficial e deveriam ser resistentes a altas temperaturas (>300°C). Mas o que de fato, é o processo de pilarização dos minerais argilosos?

De acordo com a IUPAC, citado por Vicente, Gil e Bergaya (2013) a pilarização das argilas consiste em “processo pelo qual um composto em camadas é transformado em um material micro e/ou mesoporoso termicamente estável”.

Segue ainda definindo que um agente pilarizante deve caracterizar por preservar um distanciamento permanente entre as lamelas após a eliminação do solvente e, que este espaço denominado de região interlamelar esteja disponível para moléculas de tamanho maiores ou iguais ao N₂.

Desse modo, define-se três fundamentos para que uma argila modificada seja caracterizada por PILC (VICENTE;GIL;BERGAYA, 2013):

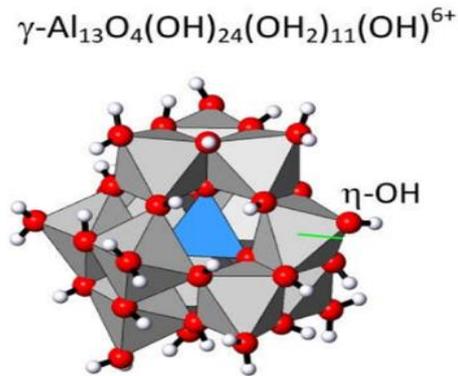
- 1) Estabilidade química e térmica
- 2) Ordem na camada lamelar – presente ao menos um valor de d_{001} , ou seja espaçamento basal.
- 3) Ter espaço suficiente entre as lamelas para adsorção de N₂

Basicamente as PILCs, são formadas devido ao fenômeno de troca catiônica, no qual oligômeros inorgânicos ou orgânicos são inseridos no espaço interlamelar e após o processo de tratamento térmico desidratam e ocorre a desidroxilação então tornam-se estruturas semelhantes a pilares, e as lamelas apresentam distanciamento fixo, sendo que as altas temperaturas impedem o seu colapso das camadas mantendo seu espaço interlamelar ativo para processos químicos (MISHRA, 2010 CARDONA;KORILI;GIL, 2021). Este trabalho manterá o foco nas PILCs com oligômeros inorgânicos como agentes pilarizantes. Nos próximos tópicos serão abordados processos de preparação do agente pilarizante, intercalação e a pilarização do argilomineral.

2.3.1 Preparação agente intercalante/pilarizante

O agente pilarizante (oligômero) de Alumínio (Al₁₃ e Al₃₀) denominado íon de Keggin (FIGURA 4) apresenta número significativo de estudos documentados (BERGAYA;AOUAD;MADALIA, 2006; CARDONA, KORILI, GIL 2021; BRUNSON *et al.*, 2021), sendo assim, muitas sínteses são otimizadas baseadas nessas metodologias consolidadas. Existem algumas maneiras distintas de preparação do agente pilarizante, mas a usualmente utilizada são aquelas sínteses baseadas na hidrólise de cloreto de alumínio (AlCl₃) com hidróxido de sódio (NaOH) (PHILLIPS *et al.*, 2016).

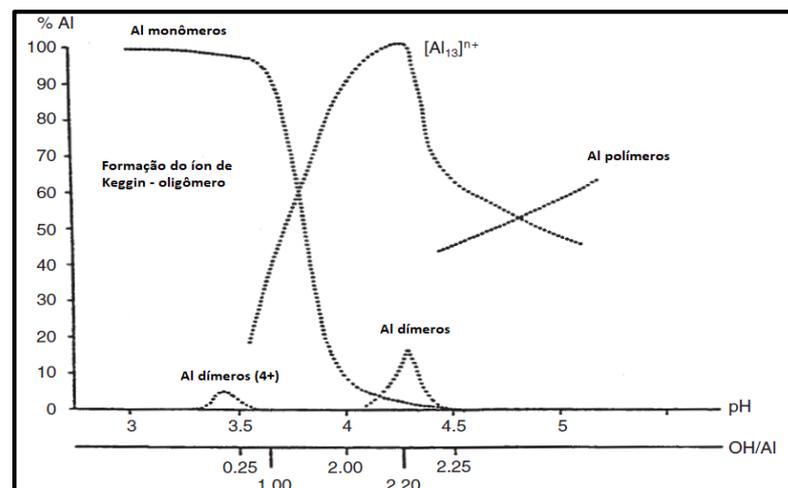
Figura 4 – Representação da estrutura do íon de Keggin.



Fonte: Adaptada Phillips et al. (2016)

Entretanto, para obter um oligômero capaz de intercalar na argila e posteriormente formar um pilar de óxido estável, é necessário controlar diversos parâmetros, como pH, temperatura, grau de hidrólise OH^-/ion e tempo de envelhecimento (FIGURA 5)(COOL;VANSANT, 1998; CARDONA, KORILI, GIL 2021; BRUNSON et al, 2021):

Figura 5 – Análise da formação das espécies do oligômero de alumínio de acordo com a variação do pH e da relação OH/Al .



Fonte: Adaptada Cool e Vansant (1998)

O exemplo na Figura 5 nota-se que o grau de hidrólise (OH/Al) está diretamente relacionado a espécies de alumínio presente em uma solução. De acordo com a literatura (LUNA; SCHUCHARDT, 1999) espécies de alumínio monomérico, polioxocation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (íon de Keggin), e alumínio polinuclear são os mais encontrados

quando se utiliza esta metodologia para síntese, sendo o íon de Keggin geralmente o ideal para agente pilarizante. Sua estrutura é composta por tetraedro de AlO_4 envolto por octaedros de hidróxido de alumínio. Já em relação ao pH, esse parâmetro interfere principalmente em relação ao favorecimento da hidrólise, assim como seu controle fundamental para que não ocorra precipitação do metal com a formação de $\text{M}(\text{OH})_x$ (LUNA; SCHUCHARDT, 1999; ZHU *et al.*, 2018).

As sínteses dos agentes pilarizantes podem ser modificadas pela:

- Inserção de novos cátions
- Modificação no pós reação de hidrólise (tempo de envelhecimento)

Khankhasaeva, Dashinamzhilova e Dambueva (2017) sintetizaram argilas pilarizadas contendo Fe, Cu e Al como catalisadores heterogêneos tipo Fenton para degradação oxidativa da sulfanilamida (SA). As soluções foram preparadas por hidrólise alcalina com hidróxido de sódio OH^- (Fe + Cu + Al) até atingir 2 mol/mol sob agitação. Em seguida foram envelhecidas por 8 dias, e posteriormente adicionadas a uma dispersão de argila montmorilonita sódica contendo 2% em peso sendo então mantidas em contato por 24h. Após o procedimento, foram lavadas para retirada dos contraíons e calcinada a 500°C por 2h. A relação íons totais por grama de argila foi mantido em 3mmol/g. Os autores realizaram diversas modificações nas razões molares dos íons: 2.7/6.4/91 mol/mol/mol (Fe/Cu/Al-MtI); 4.6/4.6/91 mol/mol/mol (Fe/Cu/Al-Mt-II); 6.4/2.7/91 mol/mol/mol (Fe/Cu/Al-Mt-III); 9/0/91 mol/mol/mol (Fe/Al-Mt); 0/9/91 mol/mol/mol (Cu/Al-Mt). Os materiais resultantes foram catalisadores ativos para oxidação de sulfanilamida com peróxido de hidrogênio em soluções aquosas, obtendo como resultado aumento na taxa de oxidação sendo que a conversão de SA atingiu 99-100%. Curiosamente, os materiais em que consistia dos três componentes (Fe/Cu/Al-Mt) na argila, tiveram maior atividade do que aqueles que consistia apenas (Fe/Al-Mt ou Cu/Al-Mt), sugerindo o efeito catalítico dos íons ferro e cobre combinados.

Entretanto, como mencionado na pesquisa acima, foram 8 dias de envelhecimento para dar continuidade na metodologia da pilarização, por outro lado, existem algumas metodologias que utilizam técnicas combinadas de ultrassom e microondas para que ocorra uma redução de tempo e até mesmo água em todo processo de síntese.

Olaya, Moreno e Molina (2009), utilizaram agente pilarizante sólido de $\text{Al}_{13}\text{-Fe}$ e $\text{Al}_{13}\text{-Fe-Ce}$. Além da inserção de novos íons, Fe e Ce, a metodologia envolveu utilização do microondas e banho de ultrassom que ao fim de toda a síntese da PILCs obteve uma otimização

de 80% no tempo e 95% do consumo de água em relação aos métodos convencionais. Metodologias com otimizações viabiliza escalonar no âmbito industrial, dessa forma, utilizar soluções mais concentradas de suspensões de argila assim como agente pilarizante supre esta necessidade. Os resultados provenientes das alterações na metodologia convencional, geraram argilas pilarizadas com melhor incorporação de pilares e homogeneidade, área superficial igual ou superior a outras metodologias.

Tomul (2016) realizou a síntese de PILCs com agentes pilarizantes de íons Fe e Cr, na concentração de $0,4\text{mol L}^{-1}$, com a razão molar de Fe/Cr foi de 1/9. A metodologia de síntese foi modificada principalmente quanto a forma de intercalação do agente pilarizante com a argila, como por exemplo, adicionando em argila seca (Fe/Cr-DC) ou pela adição à dispersão de argila (Fe/Cr-SS). Os resultados de caracterização preparada Fe/Cr-DC mostrou propriedades superficiais semelhante ao Fe/Cr-SS. Teste catalítico de oxidação com peróxido de hidrogênio de fenol com aquecimento ultrassônico foram realizadas para as amostras sintetizadas e não apresentaram diferenças significativa. Obtendo remoção quase completa de fenol ao longo de 2h com catalisadores Fe/Cr-DC, nas condições experimentais otimizadas de temperatura (45°C), pH 5, massa de catalisador 5g/L e $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}]=16$, adição de peróxido ($2 \times 10^{-4}\text{mol/h}$).

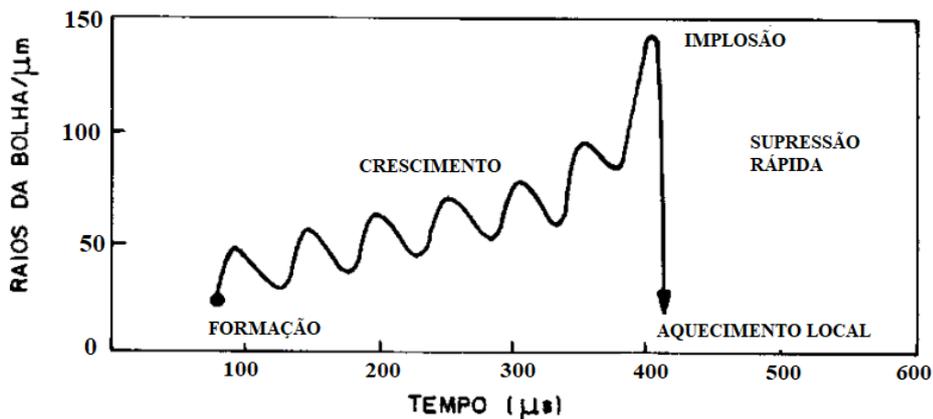
Dessa forma, nota-se como é versátil a utilização da argila, com as diversas modificações que podem ser inseridas. Na literatura, encontra-se diversos metais que são utilizados para estrutura de pilares, alguns exemplos são: Al/Fe (KHELIFI *et al.*, 2018; BANKOVIC *et al.*, 2012), Cu/Fe (HURTADO *et al.*, 2019), Mn/Fe (MISHRA;MOHRAPATRA;PARIDA, 2008), Fe/Ni/Al (GAO *et al.*, 2014), Fe/Cu/Al (KHANKHASAEVA *et al.*, 2017).

2.3.2 Ultrassom na síntese de pilarização argila

As argilas pilarizadas sintetizadas pela metodologia convencional, em que constam de tempo de envelhecimento longo (por exemplo, 3 dias) (TIRELI *et al.*, 2015) apresentam como desvantagem o tempo e quantidade de água utilizada em todo o processo. Entretanto, com o passar dos anos a técnica veio sendo aprimorada com o intuito de otimizar esses parâmetros e fornecer uma síntese mais sustentável e rápida, sendo assim, o ultrassom e o microondas foram os meios promissores para tal abordagem. Neste trabalho utilizou-se a técnica do banho de ultrassom (especificações técnicas na parte 2 desta tese) tanto na fase da preparação do agente pilarizante como na intercalação e preparação da suspensão de argila.

Ultrassom é nome dado a “ondas sonoras cujas frequências estão na faixa 20 a 10.000kHz” (LEY;LOW, 1989) e devido a instrumentação ser de baixo custo e com certa confiabilidade, começou a ser utilizado na síntese em reações químicas a partir de 1980 (LEY;LOW, 1989). A ocorrência física do ultrassom está relacionada a cavitação, processo que gera um ciclo de compressão e expansão, criando, aumentando e implodindo “bolhas” de vapor e gases, que gera efeitos de ativação química (FIGURA 7) (MARTINES;DAVOLOS;JUNIOR, 2000). Nas argilas pilarizadas, esses efeitos de cavitação, acelera o processo de polimerização do agente pilarizante, auxilia na preparação da suspensão da argila, e também na troca catiônica entre as camadas do argilomineral (NAJAFI et al, 2021). Dessa forma, o ultrassom pode colaborar para síntese de novas argilas modificadas com menores custo de tempo e matéria prima.

Figura 7 – Esquema formação da cavitação ocasionada no Ultrassom.

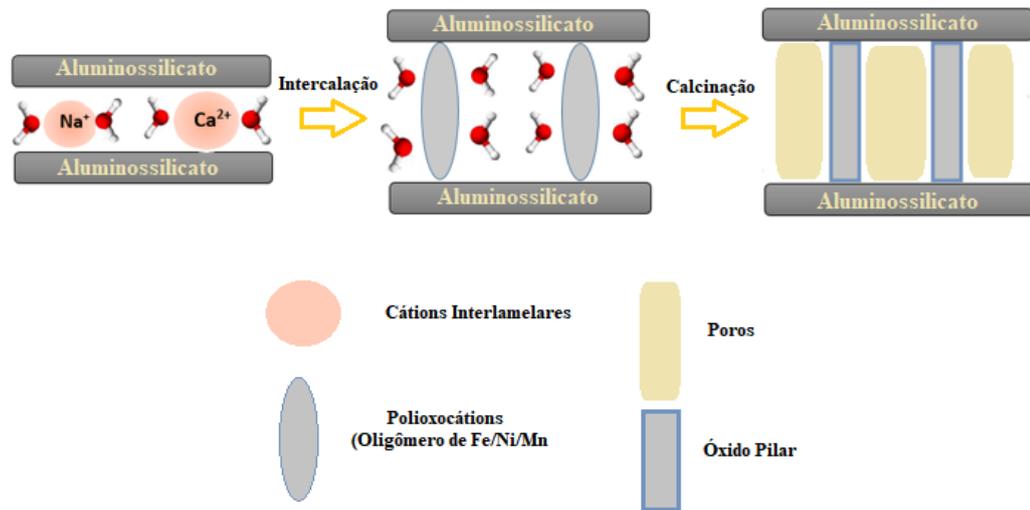


Fonte: Adaptada Martines;Davolos;Junior (2000)

2.3.3 Intercalação e pilarização da argila

O processo de intercalação (FIGURA 6) consiste em uma troca catiônica entre aqueles que estão entre as lamelas da estrutura do argilomineral com polioxocátion (LUNA;SCHUCHARDT, 1999) provenientes do agente pilarizante. Esta substituição pode promover um aumento de até cinco vezes no valor do espaçamento basal do argilomineral que pode ser observada por meio da técnica de difração de raio-X (BALOYI;NTHO;MOMA,2018).

Figura 6 – Esquema do processo de síntese da argila pilarizada.



Fonte: Adaptada Baloyi,Ntho,Moma (2018)

A etapa de intercalação está interligada a inúmeras condições para ocorrer de modo satisfatório, como por exemplo, natureza do cátion metálico, das condições de síntese, de qual mineral de partida utilizado, tempo de envelhecimento, temperatura, modo de lavagem e secagem (BERGAYA;AOUAD;MANDALIA, 2006). Deve-se também atentar para que as espécies que serão inseridas no processo não ocupem todo o espaço interlamelar presente no argilomineral, pois são necessários acesso a porosidade para se obter uma alta área superficial específica. Dentro desse contexto, é de suma importância a etapa de lavagem, antes da calcinação, para retirada dos contra-íons utilizados no processo de hidrólise (BALOYI;NTHO;MOMA,2018), além disso, de acordo com Sampieri e colaboradores (2004), essa etapa pode ser determinante para a obtenção do espaço interlamelar e consequentemente da porosidade que o argilomineral terá posteriormente.

Em relação ao processo de calcinação, esta vem posteriormente ao tempo de envelhecimento, lavagem e secagem do argilomineral intercalado. Nesta etapa, ocorre a desidratação e desidroxilação do polioxocátion intercalado, tornando-se óxido metálico, agregando ao argilomineral uma porosidade permanente. A temperatura de calcinação determinará o tamanho do poro, onde valores muito altos $> 700^{\circ}\text{C}$ levam ao colapso, e entre $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$ peneiras moleculares de interesse (NAJAFI *et al.*, 2021).

Nota-se que existem variadas formas de sintetizar argilas pilarizadas, e que é necessário cuidado em todas as etapas, pois cada uma delas traz peculiaridades que podem influenciar

significativamente no material final. Procurar otimizar tempo e o custo tanto energético quanto ambiental é um desafio quando o assunto é propor novos materiais para aplicação em processos adsorptivos e/ou catalíticos.

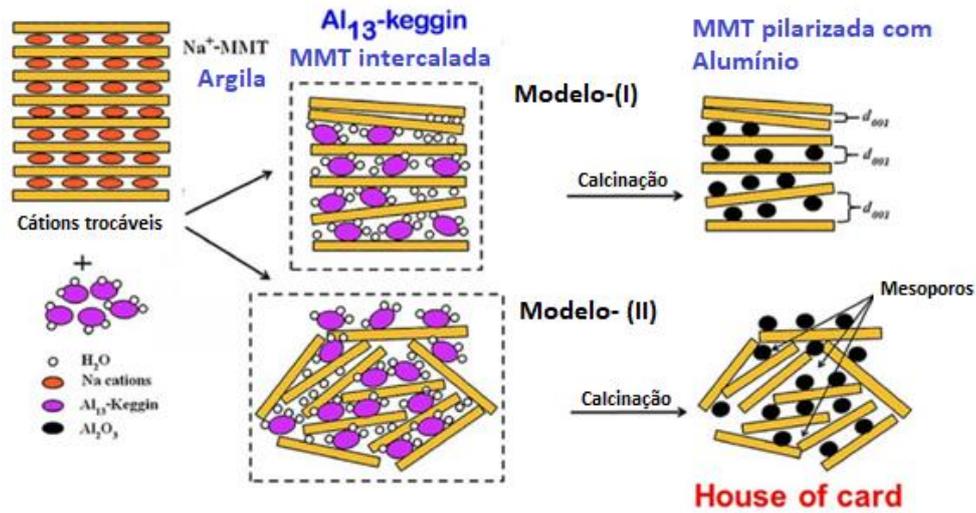
2.4 Argila delaminada/esfoliada

Argila delaminada, é assim denominada, devido ao novo material sintetizado não apresentar estrutura lamelar ordenada a longo alcance, observado com a ausência das difrações de raios-X d_{001} (PINNAVAIA *et al* 1984), mas de acordo com a literatura, de curto alcance essa estrutura ordenada pode existir, descrita como estrutura de castelo de cartas (Figura 8), com poros variando de micro a macro (MAHBOUB *et al.*, 2006).

O estudo realizado por Tepmatee e Siriphannon (2013) demonstraram processo de pilarização utilizando a metodologia de preparação e intercalação convencional da solução de 0,4M de NaOH e 0,4M de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ formando as espécies de Al_{13}^{7+} e posteriormente adicionada lentamente à suspensão contendo argila montmorilonita sódica. Mas também propuseram a utilização do ultrassom de alta potência no processo de formação do Al_{13}^{7+} com as mesmas concentrações molares, e além disso, adicionaram a argila seca a solução pilarizante sendo novamente submetido ao ultrassom, foram mantidos mmol Al^{3+}/g Na-MMT igual 2,5. Após essas modificações a metodologia seguiu igualmente para os dois métodos, passando por lavagem, secagem a $100^\circ C$ e calcinação a $500^\circ C$ por 2h, sendo denominados como Alpill-MMt-str (convencional) e Allpill-MMT-ultra (ultrassom). Os materiais foram submetidos a testes adsorptivos com corante catiônico para explorar a novas porosidades e distanciamento basal gerado pelo processo de pilarização. Entretanto, aqui iremos utilizar apenas a parte da caracterização para evidenciar os modos de pilarização que podem ocorrer.

Na caracterização por difração de raios-X, o processo de pilarização foi realizada com sucesso para ambas metodologias utilizadas pelos autores (TEPMATEE; SIRIPHANNON, 2013) entretanto, observaram uma diminuição na intensidade e alargamento do sinal no difratograma de ambos materiais, sendo justificado devido a diversidade da estrutura do Al_{13}^{7+} intercalado na argila. Na Figura 8 abaixo, está representado a sugestão dos autores, em que o Modelo-(1), observa-se orientação aleatória e não homogênea dos íons Al_{13}^{7+} no espaço interlamelar, que acarretaram em diversos “*espaçamentos interplanares*” de $d(001)$ corroborando para surgimento alargamento do pico. E o Modelo-(II) intercalação dos íons Al_{13}^{7+} com evidente desordem e/ou delaminação da argila, sugerindo a estrutura de “castelo de cartas” (*House of cards*) (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Figura 8 – Representação dos modos de intercalação e pilarização do alumínio em argila montmorilonita.



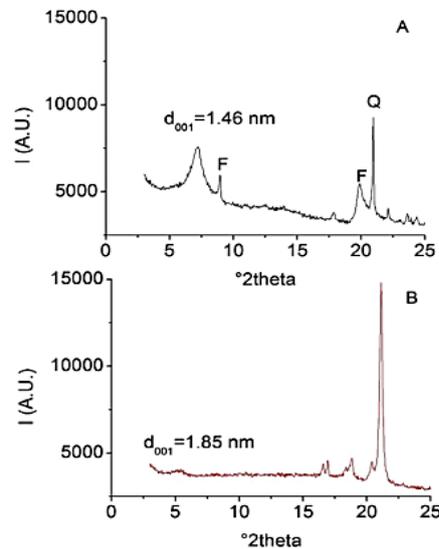
Fonte: Adaptada Tepmatee e Siriphannon (2013)

Yuan e colaboradores (2008), modificaram argilas montmorilonitas cálcicas e sódicas com base hidrolisada de nitrato de Fe³⁺. Encontraram ao invés de argilas pilarizadas com alta microporosidade, uma estrutura delaminada com característica de meso-microporoso contendo fragmentos de pilares nas argilas intercaladas ou pilarizadas com o Fe. As argilas delaminadas com pilares de Fe, apresentaram uma estabilidade térmica favorável até 500°C, com área superfície específica e porosidade maior do que a argila inicial. Quando submetida a temperaturas maiores houve a formação de uma estrutura nanocristalina de hematita.

Córtes-Murillo e colaboradores (2023), utilizaram da metodologia de esfoliação da argila para obter catalisadores mesoporosos para catalisar reações de metanação do CO₂. Inicialmente realizaram a dispersão da argila em água por 24h, em seguida, adicionaram lentamente álcool polivinílico (PVA). Após 1h do contato da argila com o polímero, realizaram adição da solução contendo Al-Keggin (preparada anteriormente), na proporção de 20mmol Al³⁺/g de argila. A suspensão ficou em agitação por 24h na temperatura de 60°C. Por fim, foi irradiada com microondas (640W 2.45GHz) em intervalos de 10 min (3 vezes). A mistura foi decantada, seco e em seguida calcinada a 500°C rampa de 2°C/min. Obtiveram, argila natural, argila esfoliada, e produziram um terceiro e quarto material impregnando níquel. Ou seja, a metodologia da esfoliação pode ser usada para obter catalisadores mesoporosos com diferentes fases ativas (CORTES-MURILLO et al, 2023). Na Figura 9, tem-se os difratogramas estudados pelos autores, e é interessante notar o espaçamento d_{001} característico de argilas esmectitas. Ao

comparar os difratogramas A e B, observa-se uma redução no sinal d_{001} , o que confere a característica de argila esfoliada.

Figura 9 – Difratogramas de raios-X (A) argila inicial (B) argila esfoliada com fragmentos de pilarização.



Fonte: Córtes-Murillo e colaboradores (2023)

Dessa forma, a argila pilarizada, modificada, pode ser bastante funcional e exercer diversas aplicações. A intercalação por metais de transição pode agregar funcionalidade para argila de partida. Propriedades como capacidade de troca iônica, maior reatividade química, maior estabilidade térmica, capacidade de adsorção seletiva e propriedades catalíticas, estão entre os benefícios das modificações lamelares. Essas características tornam a argila pilarizada bastante versátil e adequada para diversas aplicações.

2.5 Argila modificada/pilarizada utilizando metais Fe, Ni e Mn

Os metais e óxidos metálicos tem sido utilizados na remediação ambiental como adsorventes, devido suas propriedades de alta área superficial, boa estabilidade mecânica e química, e quando combinados com argilas bentonitas, motmorilonitas podem corroborar para remoção de contaminantes orgânicos (EWIS *et al.*, 2022).

Os pilares formados após a calcinação nas argilas, são basicamente óxidos metálicos, que dependendo da modificação podem ser mistos ou não. Nesta tese, utilizou-se íons de ferro, níquel e manganês para modificação das argilas bentoníticas iniciais. Assim, a motivação da escolha da síntese de agente pilarizante *in situ* contendo os três metais, são devido suas

propriedades químicas conhecidas, como por exemplo: Fe agente redutor, Ni atuante como catalisador e inibe oxidação (WENG *et al.*, 2014), Mn de alta valência em adsorventes contendo Fe aumentou capacidade adsortiva (LU *et al.*, 2019).

O estudo realizado por Mudrinic e colaboradores (2014) investigou a influência do Ni (níquel) no desempenho eletroquímico de materiais de eletrodo à base de bentonita contendo Fe (ferro) na oxidação eletroquímica de fenol em solução ácida. Para o processo de pilarização, foram utilizadas soluções contendo Al^{3+} (alumínio) e Fe^{3+} ou Al^{3+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} . Os resultados obtidos indicaram que os pilares foram bem sucedidos e testes de voltametria cíclica foram realizados com o intuito de avaliar os materiais no desempenho eletroquímico. Os pesquisadores concluíram que a presença do Ni no material do eletrodo aumentou sua estabilidade, mesmo estando em quantidades menores quando comparado ao Fe^{3+} e Al^{3+} . Possivelmente a diferença de valência do Ni^{2+} possa ser responsável por esse aumento de estabilidade.

Outro estudo relacionado a pilarização contendo três metais distintos com Al^{3+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} foi realizado por Gao e colaboradores (2014) em que modificou uma argila montmorilonita com as espécies metálicas com o objetivo de catalisar a degradação por oxidação catalítica por peróxido) o Ácido laranja II. Segundo autores, o objetivo de inserir mais um metal no íon Keggin contendo Fe-Al, seria para estabilizar o material pilarizado durante o processo degradação, por exemplo. Quando coexistem em um material o Fe-Al, nota-se que Fe se localiza principalmente na superfície do material na forma de agregados $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou Fe_3O_4 . Entretanto, para amostras que continham Ni (teor de Ni foi baixo em todas as amostras modificadas), foi observado a estabilização na forma FeOOH mesmo após aquecimento alta temperatura.

Em relação ao manganês, este é o segundo metal de transição mais abundante na superfície terrestre, com propriedades físico-químicas semelhante ao ferro, com massa atômica de 54,95. Com configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^54s^2$, apresenta 5 elétrons desemparelhados, valência variando de +2 a +4, formam uma variedade de configuração de ligação, e apresentam alta capacidade redox (GHOSH, 2020).

Lu e colaboradores (2019) investigaram a utilização da combinação de óxidos binários nanoestruturado (nFMBO) de Fe e Mn por meio da técnica de coprecipitação, o novo material foi caracterizado e testado para adsorção da molécula orgânica Azul de Metileno. Os testes adsorptivos indicaram que o nFMBO adequa ao modelo pseudossegunda ordem e a isotermas

estão de acordo com o modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 72,32 mg g⁻¹ na temperatura de 25°C. De acordo com os autores, o parâmetro de maior contribuição para a adsorção foi pH, e neste caso pH alto. Notou-se também que os contraíons existentes na estrutura não interferiram de modo significativo na adsorção. E além do mais, o material pode ser regenerado por eluição ácida e a eficiência de adsorção ainda se manteve em 85,1% após cinco ciclos.

Diante do exposto, a formação dos óxidos após a intercalação e calcinação pode levar à geração de porosidade adicional na estrutura da argila natural e corroborar para os processo adsortivos/degradação.

2.6 Adsorção

Processo físico-químico, em que ocorre aumento da concentração de uma substância (adsorvato) em uma superfície sólida (adsorvente), de uma camada condensada e líquida ou gasosa, devido a forças de superfície (MAJD *et al.*, 2022; CÂMARA, 2019), podendo ou não ocorrer uma reação química (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Assim define-se o processo de adsorção. Entretanto, para que ocorra máximo de desempenho nessa transferência de massa, é importante que o adsorvente tenha geralmente alta superfície externa e porosidade (NASCIMENTO *et al.*, 2014), e que exista interações favoráveis com o adsorvente (DUARTE-NETO *et al.*, 2014). A ação de algumas forças, como ligação hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, são as que contribuem para que os compostos permanecem adsorvidos ao longo do tempo (WANG;GO, 2020).

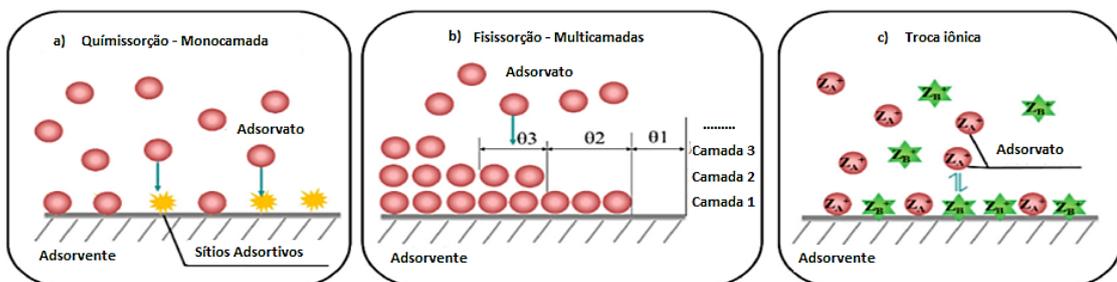
Existem basicamente duas forças de intensidade que regem os processos adsortivos: adsorção química e adsorção física. A primeira, também conhecida como quimissorção, é altamente específica, apresenta energia de adsorção mais alta, acima de 20kJ mol⁻¹, nas quais envolvem essencialmente uma nova ligação química, proveniente de troca ou compartilhamento de elétrons entre adsorvente-adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ASKIM *et al.*, 2013). Na Figura 10a, nota-se que existe a formação de uma camada (monocamada) em que os sítios adsortivos são limitados aqueles presentes apenas na superfície do adsorvente, e então após a reação química entre o adsorvente e o adsorvato, uma nova ligação é formada (WANG;GO, 2020).

A adsorção física (fisissorção) (FIGURA 10b) permeia uma energia mais fraca, E_{ads} entre 1 e 8 kJ mol⁻¹ (SUDHA *et al.*, 2015) e por ser uma interação que envolve forças de Van

der Waals é inespecífica, ou seja, a superfície não precisa ter um sítio específico para que ocorra a adsorção. Portanto, a adsorção física pode ocorrer em toda a extensão da superfície onde as forças intermoleculares entre a fase fluida e a superfície são maiores do que as forças entre as moléculas do adsorvato, formando multicamadas na superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Entretanto, se tratando de materiais argilosos, existe a possibilidade de um outro modelo adsorativo, denominado de troca iônica (FIGURA 10c). Esse fenômeno é bastante conhecido para as zeólitas, de acordo com a literatura, a energia envolvida para troca iônica, fica situada entre a fisissorção e a quimissorção, 8 até 16kJmol^{-1} (SUDHA *et al.*, 2015). E para que ocorra a troca iônica alguns fatores são determinantes, como a velocidade de difusão pela estrutura, tamanho dos poros do adsorvente e do raio hidratado dos cátions que serão trocados (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Figura 10 – Mecanismos de interação entre adsorvente e adsorvato.



Fonte: Adaptada Wang;Go (2020)

2.6.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Apesar da adsorção ser um dos métodos mais utilizados para separação de diversos contaminantes como corantes (FAR *et al.*, 2022), metais (ES-SAHBANY *et al.*, 2021), fármacos (AZZOUZI *et al.*, 2022) entre outros, é uma técnica sensível a algumas influências, referente ao adsorvente (área superficial, sítios ativos, volume de poros e grupos funcionais), ao adsorvato (tamanho molécula, polaridade, carga, solubilidade) assim como dos fatores operacionais (temperatura e pH) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

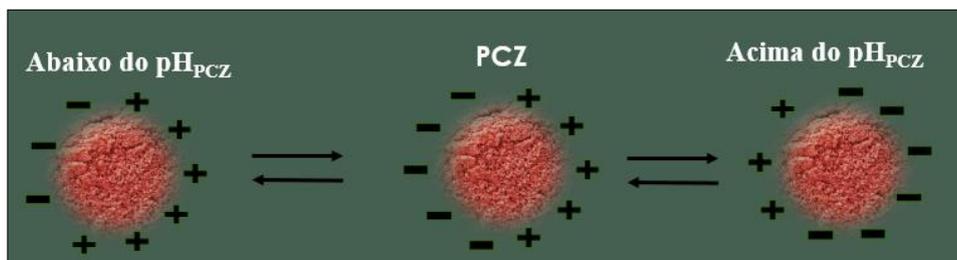
A capacidade adsorativa de um determinado material de estudo, pode ser alterada quando a faixa de temperatura é alterada. A elevação desta, pode acarretar em um aumento da capacidade adsorativa, sendo justificado devido ao aumento da energia cinética, da mobilidade

das espécies do adsorvato, a solubilidade e também por desobstruir sítios facilitando que moléculas do adsorvato adentre a estrutura do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; LOUTFI *et al.*, 2023; BENTAHAR *et al.*, 2017).

Loutfi e colaboradores (2023) utilizaram argila natural para adsorção do azul de metileno, variando dosagem do adsorvente, concentração do adsorvato, tempo de contato, pH e temperatura. Como esperado, obtiveram que a adsorção é altamente dependente da temperatura, concentração corante e pH. Sendo que em altas temperaturas obtiveram resultados capacidade de adsorção maior, e os parâmetros termodinâmicos indicaram processo espontâneo e exotérmico.

Além da temperatura, outro fator operacional que altera significativamente capacidade adsorvativa, é o pH. Alterações na carga superficial dos adsorventes, bem como o grau de ionização das moléculas do corante, estão entre as principais influências (BENTAHAR *et al.*, 2018). O grau de distribuição das espécies químicas do adsorvato está diretamente relacionado com a variação de pH, entretanto, o efeito e a intensidade que o sistema adsorvente-adsorvato será afetado vai depender da composição e das características da superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Para prever a carga superficial do adsorvente, e sua tendência em se tornar positiva ou negativa em função do pH, determina-se o pH_{PCZ} (ponto de carga zero), pode ser observado na Figura 11, ou seja, neste caso, tem-se que a carga líquida da superfície é nula (EWIS *et al.*, 2022; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Quando pH da solução é maior que pH_{PCZ} a superfície do adsorvente apresenta carga negativa, neste caso favorece a retenção de adsorvato catiônicos, quando o pH é menor que o pH_{PCZ} adsorvatos aniônicos são favorecidos (EWIS *et al.*, 2022).

Figura 11 – Representação esquemática hipotética de cargas na superfície da argila, em função do pH.



Fonte: Do Autor (2023)

Khankhasaeva e colaboradores (2023), investigaram materiais pilarizados quanto ao pH_{PCZ} , em que o este é influenciado pela composição da superfície, pois para argila natural foi de 5.6 e a pilarizada 4.4. É relatado na literatura, que óxidos de ferro e de alumínio contribuem para que ocorra aumento das cargas positivas no PCZ, em contrapartida, matéria orgânica e argilominerais silicatados, aumentam cargas negativas e reduzem o PCZ (RIBEIRO *et al.*, 2011).

Outra influência no processo adsorativo, em relação ao adsorvente, é a área superficial, que está diretamente relacionada a intensidade com que processo irá proceder, pois é proporcional área superficial específica, ou seja, engloba área externa e interna acessível ao adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). As argilas possuem elevadas áreas superficiais que são comparáveis como por exemplo, ao carvão ativado e superiores algumas zeólitas, com a finalidade de exemplificar, na Tabela 4 estão listados esses adsorventes com suas respectivas áreas superficiais.

Tabela 4 – Áreas superficiais dos materiais adsorventes comumente encontrados no meio científico.

Material Adsorvente	Área Superficial	Referência
Carvão Ativado	800 a 1500 m^2g^{-1}	(PEGO, 2016)
Argilas	*750-1000 m^2g^{-1}	(NAJAFI <i>et al.</i> , 2021)
Zeólitas	**261,3 m^2g^{-1}	(PLOTTEGHER;RIBEIRO,2013)

*Esmectita 2:1 Montmorilonita/Bentonita/ **ZSM-5

Fonte: Do autor (2023)

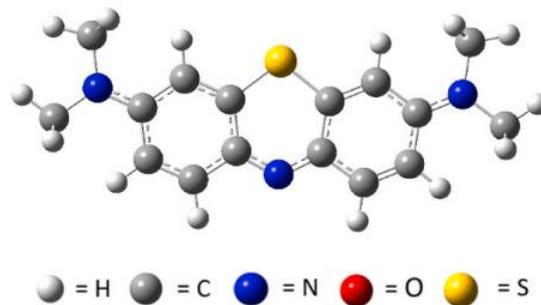
A área superficial, especificamente de materiais argilosos mostra que existe grande variação dependendo principalmente da sua constituição, mineralogia, composição orgânica e também tamanho de partículas (YUKSELEN;KAYA 2008). Um dos métodos mais conhecidas para determinar a área superficial de materiais porosos é o método isoterma de BET (Brunauer, Emmett e Teller), que de modo resumido, é realizado por meio de adsorção de substâncias gasosas, como por exemplo, N_2 , que permite por meio de suas equações mensurar superfície e poros devido a área ocupada. É um método que engloba um sistema de adsorção física em multicamadas (WANG;GO *et al.*, 2020). Diante da impossibilidade de obter respostas provenientes do método BET, seja por falta de acesso ao equipamento, custo ou tempo

(YUKSELEN;KAYA,2008), a utilização do molécula orgânica modelo Azul de metileno (AM) tem sido uma alternativa preliminar para investigação dos sítios, visto que, é de fácil aplicação e não precisa de equipamentos elaborados (YUKSELEN;KAYA,2008)

2.7 Azul de Metileno (AM)

O azul de metileno (AM) (FIGURA 12) em solução aquosa é um corante catiônico, $C_{16}H_{18}N_3S^+$, com dimensões $17\text{Å} \times 7,6\text{Å} \times 3,25\text{Å}$, e a área ocupada pela molécula na superfície do adsorvente é aproximadamente 130Å^2 (YUKSELEN;KAYA,2008). Este modelo de corante orgânico possui a característica de adsorver fortemente em suportes sólidos, dessa forma, torna-se um composto modelo para testes experimentais tanto para determinação de área superficial e capacidade de troca catiônica, como àqueles que tem por objetivo remoção de corantes de soluções aquosas (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Figura 12 – Estrutura do Azul de Metileno otimizada neutra.



Fonte: Adaptada Allangawi et al. (2023)

Alguns estudos na literatura, abrangem a determinação da área superficial e CTC, utilizando AM (KAHR;MADSEN, 1995; HEGYESI *et al.*, 2017), sendo um dos artigos amplamente citado neste contexto o de Santamarina e colaboradores (2002), mencionado no artigo de Yukselen e Kaya (2008). De acordo com o estudo citado, os resultados indicaram que a adsorção de nitrogênio em argilas intumescentes (inchadas) era menor em comparação com o azul de metileno. Os pesquisadores justificaram essa diferença de comportamento afirmando que o gás nitrogênio não acessava os espaços intralamelares das argilas intumescentes, limitando assim a sua capacidade de adsorção. Entretanto, quando a argila está seca, a determinação com N_2 é precisa. Em contraste, o azul de metileno é capaz de mensurar tanto a área interna quanto a área externa das argilas, permitindo uma estimativa mais abrangente da área superficial total. Isso ocorre porque o azul de metileno pode penetrar nos espaços

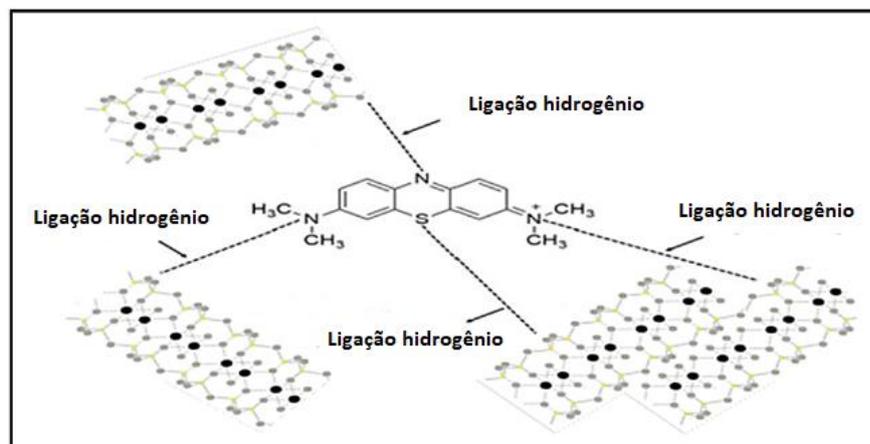
intralamelares das argilas, fornecendo uma medida da área interna, além de interagir com a superfície externa. Em geral as montmorilonitas apresentam CTC de 70 - 130meq/100g (CAGLAR et al 2009; RESENDE, 2019).

2.7.1 Azul de Metileno e interação com a superfície do adsorvente

Utilizado para estimar área superficial, capacidade de troca catiônica além de ser molécula modelo para avaliar capacidade de adsorção de diversos materiais devido seu alto desempenho em interagir com a superfície do adsorvente, mas quimicamente e fisicamente, quais os fenômenos estão envolvidos na adsorção do AM nas superfícies argilas?

Kerdoudi e colaboradores (2023) realizaram uma investigação utilizando como adsorvato o corante azul de metileno e o adsorvente uma argila natural proveniente de uma região situada no Marrocos. Esta argila apresenta composição de SiCaO_3 com massa molecular de $116,1617\text{gmol}^{-1}$. Estudo cinético indicou apenas 20 min atingiu o máximo de adsorção experimental (45mg g^{-1}) e modelo cinético de pseudossegunda ordem apresentou o melhor ajuste com $R^2 = 0,99$. Os autores indicaram possíveis mecanismo de adsorção, na proposta, indicam interação adsorvente-adsorvato por ligação de hidrogênio situado principalmente no átomo de nitrogênio e enxofre (FIGURA 13).

Figura 13 – Mecanismo de interações iônicas e eletrostáticas.



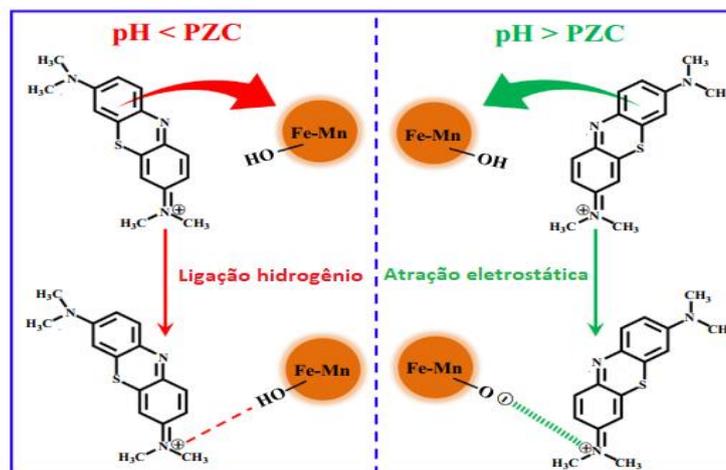
Fonte: Adaptada Kerdoudi e colaboradores (2023)

No artigo de revisão Najafi e colaboradores (2021), encontra-se diversas referências que utilizam as argilas pilarizadas para adsorção de contaminantes. As argilas modificadas em meio reacional contendo um poluente orgânico como adsorvato, podem implicar em diversas interações adsorvente-adsorvato como apresentado nos itens abaixo: (NAJAFI *et al.*, 2021):

- Interação hidrofóbica (geralmente encontradas em argilas pilarizadas modificadas com surfactantes);
- Interações eletrostáticas: Neste caso, o pH é o fator que mais influencia, quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ as superfícies das argilas modificadas apresentam camadas carregadas negativamente, favorecendo adsorção de compostos catiônicos (como o Azul de metileno). Em contrapartida, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a atração ocorrerá mais facilmente de compostos aniônicos.
- Complexação: Grupos funcionais compostos orgânicos, tendem a formação de complexos com cátions metálicos dopados ou metais disponíveis na estrutura da argila pilarizada.
- Troca iônica: Troca iônica entre superfície do adsorvente e os compostos orgânicos catiônicos. Ânions orgânicos com superfícies carregadas positivamente das argilas pilarizadas ou dos cátions metálicos dopados.
- Ligação de hidrogênio: Grupos funcionais de oxigênio e nitrogênio de compostos orgânicos e o átomo de hidrogênio dos grupos hidroxila (por exemplo existentes dentro dos pilares).

Na Figura 14 abaixo, tem-se as interações de ligação de hidrogênio e atração eletrostática ilustradas, disponível no estudo de Lu e colaboradores (2018). De acordo com os autores, a modificação das cargas superficiais tendem a corroborar com o pH da solução, alterando a forma prioritária das interações, quando o pH está abaixo ou acima do pH_{PCZ} .

Figura 14 – Mecanismo proposto adsorção de Azul de Metileno em nanopartículas de óxidos binários Fe-Mn.



Fonte: Adaptada Lu et al. (2018)

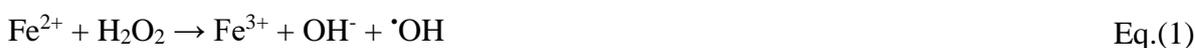
Essas respostas obtidas para mecanismo, são resultados de estudos combinados por exemplo, cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos, de modo que os obtidos concomitantemente as técnicas de caracterização, elucidam as metodologias de interação entre adsorvente e adsorvato.

As argilas modificadas com metais de transição podem ser empregadas em processos adsorptivos seguidos por degradação na presença de agente oxidante, como peróxido de hidrogênio. Sendo conhecido como processos Fenton ou tipo-Fenton (quando é empregado outros metais associados ao Ferro e/ou independentes).

2.8 Processos Fenton

Os processos oxidativos avançados (POAs) são aqueles que utilizam de agentes oxidantes fortes (H₂O₂, Ozônio, Flúor entre outros) para degradar diversos tipos de poluentes, inclusive aqueles que possuem alta carga orgânica. O peróxido de hidrogênio é um dos agentes oxidantes usualmente utilizados, pois sua decomposição gera água e oxigênio e ao reagir com Fe²⁺, por exemplo, produz radicais hidroxila (•OH) que é altamente reativo podendo degradar poluentes até sua mineralização (CO₂ e H₂O) (THOMAS *et al.*, 2021).

Resumidamente, o processo Fenton clássico envolve a oxidação do Fe²⁺ em Fe³⁺ na presença do agente oxidante (H₂O₂) gerando o ânion OH⁻ e um radical •OH, (eq. 1) sendo este último semelhante ao ânion hidroxila, entretanto possui um elétron isolado. Esta característica garante um forte caráter oxidante ao radical que degrada compostos orgânicos em solução sem seletividade (BABUPONNUSAMI;MUTHUKUMAR, 2014; HERNEY-RAMIREZ;VICENTE;MADEIRA, 2010).



O processo Fenton clássico homogêneo tem sua ação potencializada em microambientes químico de caráter ácido, em torno de pH 3, desse modo, para valores abaixo ou acima, a eficiência da reação decai, em razão de uma diminuição na formação dos radicais hidroxila por causa da presença de íons ferro livre, formação de complexos de ferro (reagem lentamente com peróxido de hidrogênio) ou pelo potencial de oxidação dos radicais hidroxila diminuir com aumento do pH (BABUPONNUSAMI;MUTHUKUMAR, 2014). Devido ao pH extremamente ácido, uma etapa adicional de neutralização é necessária e isto acarreta ao processo maior custo

de tempo, água, além da geração de muitos resíduos (lama) com carga metálica alta (HERNEY-RAMIREZ;VICENTE;MADEIRA, 2010). Desse modo, pesquisadores tiveram a motivação de buscar alternativas para tal limitação, e então desenvolveu-se o Fenton heterogêneo, onde as espécies de ferro na superfície tende a reagir na presença do peróxido de hidrogênio liberando radical hidroxila para solução ocasionando a degradação dos compostos poluentes (THOMAS *et al.*, 2021).

2.8.1 Reações Fenton ou Tipo-Fenton heterogêneo

As reações Fenton heterogêneo ou tipo-Fenton heterogêneo, são estabelecidas quando o Fe^{2+} é substituído por Fe^{3+} ou por metais de transição que apresentem alguma atividade nas condições reacionais. Nestes casos, o ferro ou o metal de transição de estudo pode estar na forma de minerais naturais (magnetita, hematita, pirita e maghemita) ou impregnado em materiais conhecidos como suportes que proporcionam maior abrangência na área superficial (HUSSAIN;ANEGGI;GOI, 2021). Diferentemente do Fenton homogêneo, em que o ferro está em solução, no heterogêneo, o ferro está na superfície do material sendo utilizado como um catalisador (THOMAS *et al.*, 2021; HE *et al.*, 2016).

Sabe-se que as argilas apresentam em sua gênese o ferro, entretanto, não são suficientes para realizarem degradação de poluentes pelo mecanismo do Fenton heterogêneo (THOMAS *et al.*, 2021). Entretanto, podem ser modificadas (suportadas e/ou impregnadas) com íons de ferro Fe^{3+} para serem utilizadas como catalisadores heterogêneos. Nas argilas pilarizadas, delaminadas ou esfoliadas, os pilares podem conter óxido de ferro ou óxidos mistos de ferro, e apresentarem bons resultados para aplicação na catálise (THOMAS *et al.*,2021; TIRELI *et al.*, 2015; HADJLTAIEF *et al.*, 2015).

Zhang e colaboradores (2021) realizaram o teste de degradação via Fenton heterogênea com o intuito da remoção de Rodamina B. Utilizaram como catalisador argila montmorilonita suportada com Fe-Cu (Fe/Cu-MMT), os autores indicaram que a inserção dos metais possibilitou uma expansão do tamanho dos poros e maior estabilidade térmica tornando-a mais adequada como catalisador.

Novos materiais sintetizados a base de ferro, englobam as reações de Fenton heterogêneos, sendo consideradas de baixo custo, alta atividade catalítica e a além disso, podem

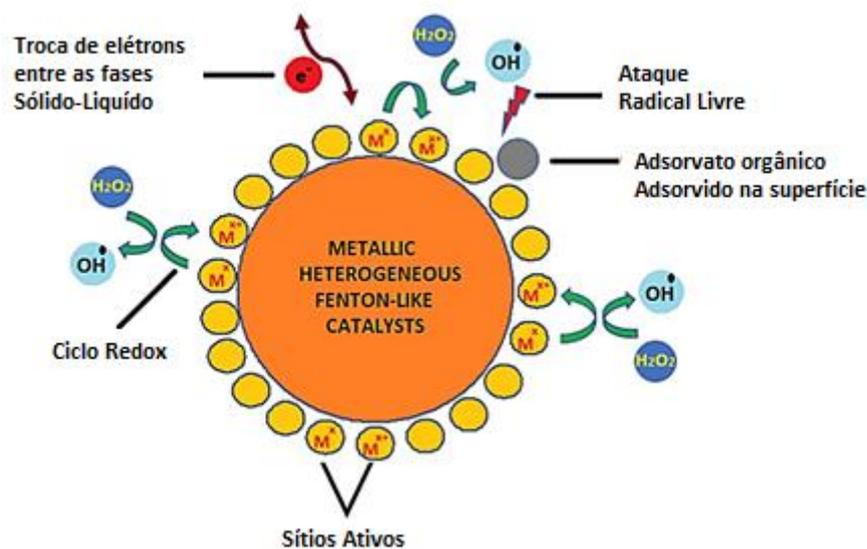
apresentar metodologias de recuperação, sendo então estudados os ciclos do catalisador (THOMAS *et al.*, 2021).

As reações envolvidas no Fenton heterogêneo podem ser vistas nas Equações (2) a (4) abaixo com ferro na fase goethita (THOMAS *et al.*, 2021):



O símbolo de $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$ indica o ferro na superfície, que na presença do H_2O_2 forma o complexo $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$ (eq.2). Em seguida, ocorre transferência de carga do ligante para metal, gera um complexo estado de transição (eq.3), este complexo, se dissocia formando radical hidroperoxil (eq.4) e por fim o radical hidroxila é gerado (eq.5) (THOMAS *et al.*, 2021). A Figura 15 representa o esquema do processo tipo-Fenton Heterogêneo, indicando as principais etapas que podem ocorrer. Como a presença dos sítios ativos importante para formação dos radicais hidroxila (•OH) na presença do peróxido de hidrogênio e conseqüentemente, este radical, ataca o adsorvato orgânico já adsorvido na superfície do material, com o objetivo da mineralização.

Figura 15 – Processo de oxidação tipo-Fenton heterogêneo.



Fonte: Adaptada Hussan; Aneggi; Goi (2021).

Neste contexto, tem-se a ideia da funcionalidade e a aplicabilidade das argilas perante aos processos adsorptivos e também oxidativos. Entretanto, notou-se que a síntese desses novos materiais pode ser realizada com diversas porcentagens de íons incorporados, pilarizados ou impregnados na argila. Nesta tese, optou-se por utilizar design experimental para a inserção dos íons assim como a quantidade total destes por grama de argila natural. Abaixo, no tópico design experimental na síntese de novos materiais, contém alguns pontos importantes para compreensão do estudo realizado e abordado na segunda parte (Artigo 1).

2.9 Design experimental na síntese de novos materiais

Quando se deseja modificar, sintetizar ou dopar por exemplo um material, são realizadas buscas na literatura, que indicam um possível caminho para testar os novos materiais, incluindo as porcentagens de substituição que seriam viáveis para obter a resposta desejada. A otimização de multivariáveis que estão envolvidas no processo de substituição (neste caso dos metais, Ni e M substituintes mol de sais de ferro e a quantidade total dos metais inseridas na argila) é tão importante, quanto o estudo do meio reacional, para que em conjunto possam desempenhar as funções desejadas de modo satisfatório.

Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, denominado de Quimiometria. O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informação (SENA;POPI, 2000). Para isto são escolhidos valores de interesse para cada parâmetro, denominados de níveis, definidos como máximos, mínimos e médios. A definição e variação dos níveis, dentro de uma matriz experimental, permite o estudo quantitativo do efeito de cada parâmetro assim como possibilita a formação de um intervalo de estudos sendo possível antever resultados com distintas combinações dos níveis sem a necessidade de realização de experimentos adicionais (ROSSI, 2020; BARROS *et al.*, 2010)

A utilização da quimiometria para otimizar os experimentos, permite que sejam estudados qualitativamente e quantitativamente, efeito da influência individual de cada parâmetro, quanto do grau de interação entre cada um deles com os demais. Podendo avaliar se os parâmetros apresentam efeito significativo ou não sobre a resposta que deseja otimizar e além disso, possibilita identificar qual efeito teve maior influência na resposta em comparação com os outros parâmetros (ROSSI, 2020; BARROS *et al.*, 2010).

Os resultados dos efeitos, gera além da influência que cada parâmetro prediz se esse efeito é sinérgico, ou seja sinal positivo, a resposta obtida será maior quanto maior for o valor do parâmetro. Ou sinal negativo, efeito denominado antagônico, indicará que o valor do parâmetro e da resposta são inversamente proporcionais (ROSSI, 2020; BARROS et al., 2010).

Os efeitos dos fatores e as interações podem ser apresentados via gráfico de Pareto, em que consta barras horizontais ou verticais, e no eixo x geralmente é denominado de efeito padronizado, que são calculados pela “razão entre o valor do efeito e seu desvio padrão obtido durante a otimização” (FERREIRA et al., 2018). No gráfico, encontra-se ainda, uma linha pontilhada, para evidenciar os efeitos que são ou não significativos, sendo que se o efeito está à direita (significativo) e esquerda (não significativo). O valor dessa linha, exemplo $p=0,05$, é estimado considerando grau de liberdade (desvio padrão) e nível de confiança estabelecido (por exemplo 95%) (FERREIRA et al., 2018).

O emprego da superfície de resposta, engloba modelos quadráticos, com aplicação para determinação dos valores máximos e mínimos e também referidos a condições críticas. Neste trabalho, utilizou-se Central Composite design (CCD), que permite o estudo de até cinco níveis, consistindo em um planejamento fatorial completo (FERREIRA et al., 2018).

Sendo assim, nesta tese, utilizou-se a análise multivariada, para a inserção dos metais Ni e Mn em substituição aos íons de Fe (mol de sais), além de estudar a quantidade de íons totais intercalados na argila a fim de identificar a importância individual ou de interação entre as variáveis definidas. No artigo 1 (versão preliminar), terá as informações, metodologias e resultados desenvolvidos nesta tese.

REFERÊNCIAS

- ABRAO, Alcídio. **Operações de troca iônica**. Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares. São Paulo. 2014.
- ADEYEMO, Aderonke A; ADEYONE, Iodowu .O.; BELLO, Olugbenga S. **Adsorption of dyes using different types of clay: a review**. Appl Water Sci. v.7, p. 543-568, 2017.
- AKPOMIE, Kovo G ; DAWODU, Folasegun A. **Efficient abstraction of nickel(II) and manganese(II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite**. Journal of Taibah University for Science, v. 8, p.343-356, 2014.
- ALLANGAWI, Abdulrahman *et al.* **Removal of methylene blue by using sodium alginate-based hydrogel; validation of experimental findings via DFT calculations**. Journal of Molecular Graphics and Modelling, v. 122 p. 108468, 2023.
- ARORA,Sucharita. **Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment**. Journal of Bioremediation & Biodegradation, 2014.
- ASKIM, Jon R ; MAHMOUDI, Morteza ; SUSLICK, Kenneth S. **Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose**. Chem. Soc. Rev., v.42, p.8649, 2013.
- AZZAM, Eid M S *et al.* **Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu(II) from aqueous solution**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 89, p.507-517, 2016.
- AZZOUZI, Laila El *et al.* **Removal of the Amoxicillin antibiotic from aqueous matrices by means of an adsorption process using Kaolinite clay**. Scientific African, v. 18, 2022.
- BABUPONNUSAMI, Arjunan.; MUTHUKUMAR, Karuppan. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v.2, p.557-572, 2014.
- BALOYI, Jeffrey; NTHO, Thabang; MOMA, John. **Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review**. RSC Adv, v.8,p.5197, 2018.
- BANKOVIC, Predrag *et al.* **Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions**. Applied Clay Science, v. 58, p. 73-78, 2012.
- BARRER, R.M.; MACLEOD, D.M. **Activation of montmorillonite by ion exchange and adsorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites**, Transactions of the Faraday Society v. 51, 1955.
- BARROS, Benício N.; SCARMINIO, Ieda S ; BRUNS, Roy E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. [S.1]: Bookman, 2010.
- BEE, Soo-Ling *et al.* **Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review**. Progress in Polymer Science, v. 85, p.57-82, 2018.
- BENTAHAR, Safae *et al.* **Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay**. Groundwater for Sustainable Development, v. 6, p.255-262, 2018.
- BERGAYA, Faiza ; LAGALY, Gerhard ; VAYER, Marylene. **Cation and anion exchange**. In Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, v.1, 2006.

BERGAYA, Faiza ; THENG, Benny K.G ; LAGALY, Gerhard. **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science.** Elsevier, 2006

BERGAYA, Faiza; AOUAD, A.; MANDALIA, T. **Pillared Clays and Clay Minerals.** *In Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, v.1, 2006.

BERTELLA, Francine.; PERGER, Sibebe B. C. **Pillaring of bentonite clay with Al and Co.** *Microporous and Mesoporous Materials*. V.201, p.116–123, 2015.

BRUNSON, Kieran G *et al.* **A conspicuous 27Al-NMR signal at 72 ppm during isomerization of Keggin Al₁₃ ions.** *Inorganica Chimica Acta*, v.514, p.120014, 2021.

CAGLAR, Bülent *et al.* **Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement.** *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p.242-248,2009.

CÂMARA, Anne B.F. **Remoção de contaminantes da indústria do petróleo por adsorção com paligorsquita-uma avaliação cinética e termodinâmica.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CARDONA, Yaneth.; KORILI, Sophia A ; GIL, Antonio. **A nonconventional aluminum source in the production of alumina-pillared clays for the removal of organic pollutants by adsorption.** *Chemical Engineering Journal*, v. 425, p. 130708, 2021.

CHAUHAN, Manisha ; SAINI, Vipin K; SUTHAR, Surindra. **Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay.** *Journal of Porous Materials*, v. 27, 383, 2019.

COOL, P; VANSANT, E.F. **Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. Molecular Sieves**, v. 1, Springer-Verlag Berling Heudelberg, 1998.

CORTÉS-MURILLO, Daniel.; BLANCO-JIMENEZ, Carolina.; DAZA, Carlos E. **Clay exfoliation method as a route to obtain mesoporous catalysts for CO₂ methanation.** *MethodsX*, v. 10 p. 101955, 2023.

DUARTE-NETO, J.F.; CARTAXO, J.M *et al.* **Processos de adsorção de corante em argilas esmectíticas: uma revisão.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, p. 51-59, 2014.

ES-SAHBANY, Hichan *et al.* **Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco).** *Materials Today: Proceedings*, v. 45, p. 7290–7298, 2021.

EWIS, Dina *et al.* **Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review.** *Applied Clay Science*, v. 229, p. 106686, 2022.

FAR, Hossein S *et al.* **In-situ self-assembly of mono- and bi-metal organic frameworks onto clay mineral for highly eficiente adsorption of pollutants from wastewater.** *Chemical Physics Letters*, v. 799, p. 139626, 2022.

FERREIRA, Sergio L C *et al.* **Multivariate optimization techniques in analytical chemistry – an overview.** *Microchemical Journal*, v.140, p.176-182, 2018.

- FONSECA, Carla G *et al.* **Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT.** Applied clay science. v.126, p.132-140, 2016.
- GAO,Han *et al.* **Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study.** Microporous and Mesoporous Materials. V. 196, p. 208–215, 2014.
- GHOSH, Sujit K. **Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications.** ACS Omega, v.5, p. 25493-25504, 2020.
- GOMES, Celso F. **Argilas o que são e para que servem.** Editora Fundação Calouste Gulbenkian. 453f., 1988.
- HADJLTAIEF, Haithem B *et al.* **Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay.** Chimie, v.18, p.1161-1169, 2015.
- HEGYESI, Nóra ; VAD,Richárd T.; PUKÁNSZKY,Béla. **Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge.** Applied Clay Science, v. 146, p.50–55, 2017.
- HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, Miguel A.; MADEIRA, Luis M. **Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review,** Applied Catalysis B: Environmental, v. 98, p.10-26,2010.
- HE, Jie *et al.* **Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review.** Journal of environmental sciences, v. 39, p.97-109, 2016.
- HUANG, Zihui *et al.* **Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater.** Materials Chemistry and Physics, v. 202, p. 266-276, 2017.
- HURTADO, Lourdes *et al.* **Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu/Fe-PILC under circumneutral pH conditions.** Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 373 (2019) 162–170.
- HOUSSAIN, Sajid.; ANEGGI, Eleonora.; GOI,.Daniele. **Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review.** Environmental Chemistry Letters, v.19, p.2405–2424, 2021.
- JIMENEZ, Ricardo S.; BOSCO, Sandre M D; CARVALHO,Wagner A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** Quimica Nova,v. 27, p.734-738, 2004.
- KAHR,Guenther.; MADSEN, F.T. **Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption.** Applied Clay Science, v.9, p.327-336, 1995.
- KATDARE, Suhas P.; RAMASWAMY, Veda.; RAMASWAMY, Arumugamangalam V. **Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 37, p. 329-336, 2000.
- KAUSAR, Abida *et al.* **Dyes adsorption using clay and modified clay: A review.** Journal of Molecular Liquids, v. 256, p.395-407, 2018.

- KERDOUDI, Zineb *et al.* **Investigation of the cationic dye methylene blue in the treatment of wastewater clay from Sidi-Kacem (Morocco): Kinetic and mathematical modelling of experimental data.** *Materials Today: Proceedings* v. 72, p.3550-3555, 2023.
- KHANKHASAEVA, Sesegma TS. BADMAEVA, Sayana.V.; UKHINOVA, Marina V. **Adsorption of diclofenac onto Fe₂O₃-pillared montmorillonite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies.** *Journal of Molecular Liquids*, v.380, p.121725, 2023.
- KHANKHASAEVA, Sesegma Ts. DASHINAMZHILOVA, Elvira Ts. DAMBUEVA, Darima.V. **Oxidative degradation of sulfanilamide catalyzed by Fe/Cu/Al pillared clays.** *Applied Clay Science*, v. 146, p.92–99, 2017.
- KHELIFI, Selma *et al.* **The remarkable effect of Al–Fe pillaring on the adsorption and catalytic activity of natural Tunisian bentonite in the degradation of azo dye.** *Journal Porous Mater*, v. 25, p.885-896, 2018.
- KRUPSKAYA, V. et al. **The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites.** *Applied Clay Science*, v. 172, p. 1-10, 2019.
- LEY, Steven V.; LOW, Caroline M.R. **Ultrasound in Synthesis.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong 1989.
- LEZEHARI, Mouloud *et al.* **Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 366, p. 88-94, 2010.
- LOUTFI, Mohamed *et al.* **Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies.** *Materials Today: Proceedings*, v.72, p.3638–3643, 2023.
- LU, Kun *et al.* **Adsorption behavior and mechanism of Fe-Mn binary oxide nanoparticles: Adsorption of methylene blue.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v.539,p. 553–562, 2019.
- LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. **Argilas pilarizadas - uma introdução.** *Química nova*, v. 22, n.1, p.104-109, 1999.
- MAHBOUB, Rabii *et al.* **Characterization of a delaminated clay and pillared clays by adsorption of probe molecules.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 280, p.81-87, 2006.
- MAJD, Mahdiah *et al.* **Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020).** *Science of the Total Environment*, v. 812, p. 151334, 2022.
- MARTINES, Marco Antonio U.; DAVOLOS, Marian R.; JUNIOR, Miguel J. **O efeito do ultrassom em reações químicas.** *Química Nova*, v. 23, p. 251-256, 2000.
- MISHRA, Trilochan. **Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst: Synthesis to Application.** DOI: [10.1007/978-1-4419-6670-4_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6670-4_5), 2010.
- MISHRA, Trilochan.; MAHATO, Dipak K. **A comparative study on enhanced arsenic(V) and arsenic(III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4, p. 1224-1230, 2016.

- MISHRA, Trilochan ; MOHAPATRA Priyabrat; PARIDA, K.M. **Synthesis, characterisation and catalytic evaluation of iron–manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction.** Applied Catalysis B: Environmental. V.79, p. 279-285, 2008.
- MOFRAD, Bahareh D.; REZAEI, Mehran ; HAYATI-ASHTIANI, Majid. **Preparation and characterization of Ni catalysts supported on pillared nanoporous bentonite powders for dry reforming reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 27429, 2019.
- MUDRINIC, Tihana *et al.* **Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol.** Electrochimica Acta. v 144 , p.92–99, 2014.
- NAJAFI, Hanieh *et al.* **A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes.** Process Safety and Environmental Protection, v.147, p.8-36, 2021.
- NASCIMENTO, Ronaldo F *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais.** Imprensa Universitária. Ebook. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 10/10/2022.
- OLAYA, A.; MORENO, S.; MOLINA, R. **Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity.** Applied Catalysis A: General, V.370p.7-15, 2009.
- OLIVEIRA, S.P.; SILVA, W.L.L.; VIANA, R.R. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** Cerâmica, v. 59, p.338-344,2013.
- PANDEY, Sadanand. **A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment.** Journal of molecular liquids, v. 241, p. 1091-1113, 2017.
- PEGO, Mateus F.F. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona.**Dissertação (Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, LAVRAS, 2016.
- PHILLIPS, Brian L *et al.* **Solid-State ²⁷Al NMR Spectroscopy of the γ -Al₁₃ Keggin Containing Al Coordinated by a Terminal Hydroxyl Ligand.** Inorganic Chemistry, p. 12270-12280, 2016.
- PLOTEGHER, Fábio; RIBEIRO, Caue. **Preparação e Caracterização de Compósitos Poliméricos baseados em Amido Termoplástico e Materiais de Alta área superficial: Zeólita ZSM-5 e Silica Coloidal.** Polímeros, vol. 23, n. 2, p. 236-241, 2013.
- PINNAVAIA, Thomas J *et al.* **On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum.** Journal of Molecular Catalysis, v.27, p.195-212, 1984.
- RIBEIRO, Bruno T *et al.* **Cargas superficiais da fração de argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo.** Química Nova, v. 34, p. 5-10, 2011.
- ROSSI, Marco Aurélio L S. **Estudo dos efeitos de estratégias de manipulação química e estrutural em catalisadores heterogêneos aplicados à hidrogenação de CO₂ a metanol.** 2020. TESE(Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2020.
- SAMPIERI, A.,; FETTER, G.; BOSCH,P.; BULBULIAN,S. **Washing effect on the synthesis of silica-pillared clays.** Journal Porous Materials, v. 11(3), p. 157-162, 2004.

- SANCHEZ, Laura M.; ALVAREZ, Vera A ;OLLIER, Romina P. **Acid-treated Bentonite as filler in the development of novel composite PVA hydrogels.** Journal of Applied Polymer science. v. 136, 2019.
- SANTAMARINA, J.Carlos *et al.* **Specific surface: determination and relevance.** Canadian Geotechnical Journal, v. 39, p. 233–241, 2002.
- SENA, Marcelo M *et al.* **Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos.** Química Nova, 23(4) (2000).
- SIRITONGKHAM,Nuchit *et al.* **Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonite deposits in Lam Narai volcanic belts, Lop Buri province, central Thailand.** SN Applied Sciences,v. 2, p. 946, 2020.
- SUDHA,Ramasamy *et al.* **Removal of nickel(II) from aqueous solution using Citrus Limettioides peel and seed carbon.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 117, p. 115-123, 2015.
- TEPMATEE, Pratyorn.; SIRIPHANNON, Punnama. **Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminum pillared montmorillonite.** Materials Research Bulletin, v.48,p.20134856–4866,2013.
- THOMAS, Nishanth; DIONYSIOU, Dionysios.D ; PILLAI, Suresh C. **Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances.** Journal of Hazardous Materials, v. 404, p.124082,2021.
- TIRELI, Aline A.*et al.* **Fenton-like process and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation.** Environmental Science and Pollution Research, v. 22,p.870-881, 2015.
- TOMUL, Fatma. **The effect of ultrasonic treatment on iron–chromium pillared bentonite synthesis and catalytic wet peroxide oxidation of phenol.** Applied Clay Science.v 120 p.121–13, 2016.
- TOMUL, Fatma.; BALCI, Suna. **Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation.** Applied Clay Science, v. 43, p. 13-20, 2009.
- TOURNASSAT, Christophe. *et al.* **Surface Properties of clay Minerals.** In TOURNASSAT, C.; STEEFEL,C.I.;BOURG,I.C.; BERGAYA,F. Natural and Engineered Clay Barriers. Developments in clay science series editor:F.Bergaya,p. 6, 2015
- UYAR, Güler.; KAYGUSUZ, Hakan.; ERIM, F.Bedia. **Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads.** Reactive and Functional Polymers, v. 106, p.1-7, 2016.
- VICENTE, M.A.; GIL, A.; BERGAYA, F. **Pillared Clays and Clay Minerals.** In Handbook of Clay Sience. Developments in Clay Science. v. 5, p. 523-557, 2013.
- WANG, Jianlong; GUO, Xuan. **Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method.** Chemosphere, v.258, p. 127279, 2020.
- WENG, Xiulan *et al* **Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles.** Chemosphere, v. 103, p.80-85,2014.

YILDIZ, Adnan *et al.* **Study on Removing of Some Organic and Inorganic Substances Using the Tutmac Clay Via Adsorption Method.** Biosci Biotech Res Asia, v. 16, p. 805-810, 2019.

YUAN, Peng *et al.* **A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 324, p. 142-149, 2008.

YUKSELEN, Yeliz.; KAYA, Abidin. **Suitability of the Methylene Blue Test for Surface Area, Cation Exchange Capacity and Swell Potential Determination of Clayey Soils.** Engineering Geology, 102, 38-45, 2008.

ZAKARIA, R.M *et al.* **Lactic acid removal from wastewater by using different types of activated clay.** Thirteenth International Water Technology Conference, IWTC 13, Hurghada, Egypt, 2009.

ZANONI, Maria YAMANAKA, Hideko. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** Org. Maria V. Boldrin Zanoni, Hideko Yamanaka. 1. Ed. São Paulo: Cultura Academica, 2016. Disponível em: <https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>.

ZHANG, Xinyu *et al.* **Efficient and stable iron-copper montmorillonite heterogeneous Fenton catalyst for removing Rhodamine B.** Chemical Physics Letters, v.776, p.138673, 2021.

ZHENG, Qian *et al.* **As(III) adsorption on Fe-Mn binary oxides: Are Fe and Mn oxides synergistic or antagonistic for arsenic removal?** Chemical Engineering Journal, v.389, p.124470, 2020.

ZHU, Jianxi *et al.* **Superior thermal stability of Keggin-Al30 pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al13 pillared montmorillonite.** Microporous and Mesoporous Materials, v.265,p.104-111, 2018.

ZHU, Runliang *et al.*, **Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review,** v.123, p. 239-258, 2016.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO 1

ARTIGO 1

ARGILA MODIFICADA COM Fe, Ni e Mn: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES ADSORTIVOS/DEGRADATIVOS COM CORANTE CATIONICO

CLAY MODIFIED WITH Fe, Ni AND Mn: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTIVE/DEGRADATIVE TESTS WITH CATION DYE

Sales, A.L.R^a; Guimaraes, I. R.^b; Neto, J.L.^c.

Redigido nas normas do periódico: Journal of Environmental Chemical Engineering (JECE)

RESUMO

As argilas naturais são amplamente encontradas em diferentes partes do mundo e são relativamente abundantes. Modificações interlamelares e superficiais da argila natural com metais como Fe, Ni e Mn pode conferir propriedades especiais à argila sintética resultante, permitindo sua utilização em diversas aplicações. Com o intuito de compreender a ação individual e/ou de interação dos metais adicionados, foi utilizado, a otimização multivariada, para ajustar as proporções e as condições de modificação, visando obter as características desejadas no material final. Este trabalho modificou a argila natural (Arg@Nat) com metais Fe, Ni e Mn ($\text{Arg}_x\text{@FeNi}_y\text{Mn}_z$) em que as substituições em % mol de sais Fe, foram realizados por meio do design experimental (Central Composite Design – CCD) , assim como a quantidade de íons totais intercalantes por grama de argila. Por meio da metodologia de pilarização foi realizada a intercalação dos metais para utilização dos materiais nos processos de adsorção/degradação da molécula orgânica Azul de Metileno (AM). O meio reacional foi utilizado em condições favoráveis , com pH e dosagem do material mantidos constantes. Caracterizações indicaram intercalação bem sucedida, com alguma desordem da rede cristalina da argila indicando uma possível esfoliação/delaminação. Os materiais foram ajustados nos modelos isotérmicos lineares, para Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich(DR). Avaliou-se os ajustes nos modelos lineares cinéticos de Pseudoprimeira ordem (PFO), Pseudossegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula, e modelo de Boyd. Os melhores ajustes foram para Langmuir e Pseudossegunda ordem. Parâmetros termodinâmicos indicaram espontaneidade do sistema. Testes de degradação preliminares foram realizados da molécula AM na presença de H_2O_2 , indicando um potencial catalítico. Testes de citotoxicidade indicaram alta taxa de sobrevivência de nematoides no meio reacional tanto para Arg@Nat quanto Arg5@FeNi5Mn20 na ausência de peróxido de hidrogênio.

Palavras-Chave: Argila. Argila Modificada. Fe, Ni e Mn. Adsorção de corante.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, gera grandes quantidades de poluentes, que geralmente são solúveis em água facilitando a contaminação aquática. Durante a cadeia produtiva, existe a etapa de tingimento das fibras, onde boa parte, quase 50% é descartada devido à baixa fixação da cor. Ao ser descartado de forma incorreta acarreta em grandes prejuízos, tanto ambiental quanto ao ser humano. A biota de toda região onde as águas residuais são descartadas é prejudicada, em pequenas quantidades, já são notadas alterações visíveis, tornando-a imprópria ao consumo humano, em concentrações maiores, torna-se um bloqueio para a transmissão da luz solar no meio aquático e podem contribuir para toxicidade e mutagenicidade [1,2]. Portanto, o descarte desses efluentes têxteis (corantes) no meio ambiente significa riscos para seres humanos, ambiente aquático e todo ecossistema [2].

Dentre os diversos tipos de corantes, os denominados sintéticos, apresentam estruturas químicas diversas e destaca-se pela estabilidade molecular [3]. Podem ser classificados em: catiônicos, neutros ou aniônicos. Os corantes catiônicos, como o Azul de metileno (AM), são considerados mais tóxicos do que os aniônicos [2], inclusive, este corante é utilizado como molécula modelo para processos de adsorção e degradação, devido a sua complexidade estrutural, tamanho e forte interação com materiais adsorventes, como as argilas.

Os processos adsorptivos tem sido uma das alternativas mais efetivas para a descontaminação ambiental. Dentre os adsorventes mais utilizados, estão por exemplo, carvões ativado[4], os biocarvões [5], zeólitas [6], as argilas [7] entre outros.

As argilas, utilizada neste trabalho, são classificadas como esmectita 2:1, ou seja, duas camadas de tetraedros de silício e uma octaédrica de alumínio. Adsorvente inorgânico, que na sua gênese apresenta substituição isomórfica com íons de valência diferente, que acarreta em uma carga negativa para a superfície, sendo esta carga compensada por cátions como Na^+ e Ca^{2+} (mais comuns), que após dispersão em água, são solvatados, e podem ser trocados por estruturas maiores. Esta troca iônica é denominado de intercalação, cujo objetivo é aumentar o espaçamento basal e após tratamento térmico, como a calcinação torná-lo permanente [8] esta metodologia, fornece novos materiais, que são conhecidos como argila pilarizada [8].

O processo de troca iônica, pode gerar comprometimento da estrutura organizada da argila natural, sendo possível identificação por meio da caracterização via difração de raios-X, em que não exibem empilhamento de camadas ao longo alcance, pela ausência do pico intenso

e estreito na reflexão 001 (reflexão basal). Entretanto, a curto alcance, a estrutura de pilares pode ainda ser identificada, e de acordo com a literatura, estruturalmente assemelha-se a um castelo de cartas [9, 10]. Apesar da desordem estrutural, os novos materiais que apresentam tal característica, e são denominados de argilas delaminadas/esfoliadas, podem ser investigados quanto a aplicação como adsorventes ou catalisadores processos de degradação [9,11,12].

Neste trabalho, utilizou-se de agentes intercalantes os metais, Fe, Ni e Mn adicionados simultaneamente, em que o mol de sais de Fe foram mantidos fixos substituindo em % de mol Ni e Mn na faixa de 5-20% assim como a quantidade de mmol de íons totais inseridos por grama de argila, com auxílio do design experimental. Objetivou-se caracterizar e testar adsorção/degradação na remoção do AM da solução. Aplicou-se modelos de ajustes isotérmicos, cinéticos e obteve-se parâmetros termodinâmicos. Testou-se a citotoxicidade da argila modificada para adsorção e degradação utilizando colônia de nematoides, indicando a taxa de sobrevivência.

2 METODOLOGIA

2.1 Design experimental para otimização dos parâmetros multivariados

A etapa de otimização de diferentes variáveis simultaneamente e sua correlação foi realizada por meio da metodologia do design experimental, compostos centrais (CCD-Central Composite Design). Esse procedimento é dedicado a sistemas que possam ser potencializados quando uma resposta é influenciada por diversos fatores, o que pode facilitar o entendimento e a interpretação dos fenômenos envolvidos [13]. Neste trabalho, a abordagem CCD consistiu em avaliar o efeito da alteração dos parâmetros utilizados nas sínteses dos agentes intercalantes, que foram inseridos na argila natural (Arg@Nat) por meio de troca catiônica, e a sua influência na adsorção da molécula modelo azul de metileno (AM) na concentração de 300 mgL⁻¹. Os parâmetros trabalhados como variáveis na construção da superfície de resposta CCD foram: substituição dos mols do sal de Fe por (i) Ni (mol%) e/ou (ii) Mn (mol%); (iii) relação da quantidade de íons totais intercalados por grama de Arg@Nat (mmol de íons/g). Os dados podem ser observados na Tabela 1, em que foram definidos, para cada parâmetro, níveis mínimos e máximos baseados em estudos prévios do grupo de pesquisa associados a dados encontrados na literatura [14, 15]. Para porcentagem de substituição dos átomos de ferro, foram aplicados valores compreendidos entre 5-20% referentes ao número de mol FeCl₃. 6H₂O. Segundo a literatura, valores acima e abaixo dessa faixa poderiam comprometer a estrutura

cristalina do óxido de ferro [14], concomitantemente com desvantagens na estabilidade da estrutura intercalante das lamelas do aluminossilicato. Já em relação a quantidade de íons totais intercalados por grama de argila, foi utilizado o mesmo intervalo, compreendido entre 5-20 mmol. Valores observados na literatura mostram que a diferença nas quantidades definidas apresenta bons resultados para processo de intercalação [12,16,17].

O software utilizado para projetar os experimentos foi o Chemoface, versão 1.64 [18, 19], a significância de cada efeito foi avaliada e a representação gráfica das análises foi realizada com a construção do gráfico de Pareto. Para avaliação das interferências dos agentes substituintes dos átomos de ferro assim como da quantidade em mmol de íons totais inseridos na Arg@Nat, os dados experimentais foram ajustados à equação de regressão utilizando o modelo quadrático, sendo então construídas superfícies de resposta para a faixa dos valores estudados, também sendo utilizado o software Chemoface [18, 19].

Tabela 1: Matriz design experimental para três variáveis com resposta analisada para remoção do azul de metileno 300 mg L⁻¹. (Continua)

Teste	Ni(%)	Mn(%)	mmol de íons totais	Remoção do AM q _e (mg g ⁻¹)	Denominação
Variáveis	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)		
1	5.085	5.085	5.085	215.92	Arg5@FeNi5Mn5
2	5.085	5.085	20	219.78	Arg20@FeNi5Mn5
3	5.085	20	5.085	290.40	Arg5@FeNi5Mn20
4	5.085	20	20	217.85	Arg20@FeNi5Mn20
5	20	5.085	5.085	219.14	Arg5@FeNi20Mn5
6	20	5.085	20	257.74	Arg20@FeNi20Mn5
7	20	20	5.085	221.07	Arg5@FeNi20Mn20
8	20	20	20	179.04	Arg20@FeNi20Mn20
9	0	12.54	12.54	173.03	Arg12.5@FeMn12.5
10	25.08	12.54	12.54	188.90	Arg12.5@FeNi25Mn12
11	12.54	0	12.54	215.06	Arg12.5@FeNi12.5
12	12.54	25.08	12.54	188.90	Arg12.5@FeNi12.5Mn25
13	12.54	12.54	0	0	@FeNi12Mn12

14	12.54	12.54	25.08	171.53	Arg25@FeNi12.5Mn12.5
15	12.54	12.54	12.54	137.87	Arg12.5@FeNi12.5Mn12.5
16	12.54	12.54	12.54	144.51	Arg12.5@FeNi12.5Mn12.5
17	12.54	12.54	12.54	144.51	Arg12.5@FeNi12.5Mn12.5

*(%)= referente a substituição em porcentagem em mol. Fonte: (do autor)

2.2 Amostra do Aluminossilicato Natural

A argila natural utilizada é comercialmente conhecida como VOLCLAY (BUNTECH), com estimativa de área superficial específica de $790,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (metodologia mat. Suplementar) e capacidade troca catiônica $126\text{meq}/100\text{g}$ argila*. Adquirida pelo Laboratório de Novos Materiais e Catálise Ambiental, situado no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As amostras utilizadas foram peneiradas e homogeneizadas com granulometria que passa pela malha de 100 mesh.

2.3 Preparação do Aluminossilicato modificado

A síntese do agente intercalante, foi adaptada metodologia [20,21] prepararam-se soluções $0,4 \text{ molL}^{-1}$ contendo os metais ferro, níquel e manganês, a partir dos sais $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Obteve-se também uma solução básica $0,4\text{molL}^{-1}$ de NaOH. Em seguida, o NaOH foi gotejado lentamente à solução contendo os íons metálicos, mantida em agitação magnética vigorosa, à temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 2,0$), sendo a relação $\text{HO}^-/\text{Metal} = 2$. A solução resultante, denominada de agente intercalante, foi tratada no banho ultrassônico (equipamento Cristófoli ,50/60Hz, frequência ultrassônica 42kHz) aquecido a 70°C por 20 min.

Após o banho de ultrassom, aguardou-se o resfriamento do agente intercalante, até a temperatura ambiente para posteriormente iniciar o processo de intercalação. O agente intercalante foi adicionado lentamente, a uma taxa de 5mL min^{-1} , à suspensão contendo a Arg@Nat (10% m/v) sob agitação magnética vigorosa. Ao término, a argila intercalada foi submetida novamente banho de ultrassom por 30min e seguida de envelhecimento por 12h a temperatura ambiente. As quantidades acima foram acertadas para se obter uma relação de mmol de sais dos íons/g de argila de acordo com a Tabela 1 apresentada no desing experimental. A argila modificada (ArgZ@FeNixMny) foi lavada, seca em estufa a 60°C por 24h. O material foi, posteriormente, calcinado até 400°C por 2h, submetido a uma rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} [21].

2.4 Caracterização dos materiais

A análise química foi realizada por meio da técnica USEPA 3051, espectrometria de absorção atômica para Fe, Ni, Mn, Na e Ca, sendo esses dois últimos cátions típicos presentes na estrutura dos argilominerais. Os difratogramas de raio-X foram obtidos por meio do equipamento Shimadzu XRD-6000, à temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406\text{nm}$), corrente 30mA e tensão 30 kV, com escaneamento no intervalo de $1^\circ/\text{min}$ com variação angular 2θ de 5° a 60° . A estimativa de área superficial específica obtida pelo método de adsorção-dessorção de N_2 é a mais precisa na atualidade, entretanto, os resultados não foram ainda finalizados. Nesse contexto, uma estimativa da área superficial da Arg@Nat, foi realizada utilizando a área do Azul de Metileno [22,23] e a capacidade de troca catiônica (CTC) foi calculada pelo método ASTM C837-09 [24] utilizando o corante orgânico azul de metileno (AM). Este método leva em consideração apenas os macro e mesoporos, pois não interage dentro da microporosidade dos materiais [22, 23]. A caracterização morfológica do Arg5@Ni5Mn20 e Arg@Nat foi realizada *via* microscopia eletrônica de varredura (LEO EVO 40 XVP, em parceria com o Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, localizado no Departamento de Fitopatologia), tensão 25kV com mapeamento da superfície por energia dispersiva (EDS). A análise vibracional por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificação dos grupos funcionais localizados na superfície das argilas. A investigação espectral ocorreu na faixa $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, 32 scans, resolução 4cm^{-1} . As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas no equipamento Shimadzu, em ar sintético, com variação de temperatura de 25°C a 900°C e taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O pH_{pzc} da Arg@Nat e Arg5@Ni5Mn20 foi realizado utilizando 20 mg dos materiais com 20mL de solução de $0,01\text{molL}^{-1}$ de NaCl. Para análise do pH cujo em que a superfície atua como um tampão, o pH foi ajustado e medido (pH_i) na faixa de 1-10 com soluções de HCl e NaOH ($0,1\text{molL}^{-1}$). Após o ajuste, as soluções com os materiais foram mantidos em contato e agitação por 24h em temperatura ambiente, então o pH_f foi determinado. O ponto pH_{PCZ} foi determinado construindo-se o gráfico pH_i versus ΔpH [25].

2.5 Testes da capacidade adsortiva dos materiais

Para avaliação das propriedades de adsorção das argilas modificados com Fe, Ni e Mn nas proporções e intercalações definidas no design experimental, foram realizados 15

experimentos diferentes, com o objetivo de compreender a influência do Ni e do Mn na substituição molar do Fe. As argilas modificados foram submetidos ao teste preliminar de adsorção como uma forma de para pré-seleção multifatorial do material com melhor resposta para posteriores estudos. Para tanto, utilizou-se 10mL do AM e 10mg dos materiais modificados, sendo as proporções indicadas na Tabela 1. O monitoramento da quantidade da molécula modelo removida do meio foi realizado após 24 horas de contato, sob agitação magnética constante, em temperatura ambiente 25 ± 2 °C. A remoção do azul de metileno foi controlado por espectroscopia molecular, com leitura em $\lambda = 665$ nm.

A capacidade de adsorção foi definida de acordo com a equação 1:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (1)$$

Em que: q_e é definido como a capacidade de adsorção do material (mg g^{-1}), C_o está relacionado à concentração inicial da solução de azul de metileno (mg L^{-1}), C_e (mg L^{-1}), por outro lado, corresponde à concentração da solução de AM após as 24h de agitação, quando o equilíbrio já havia sido alcançado. V (L) está relacionado ao volume da solução de AM colocado em contato com a espécie adsorvente e m (g) diz respeito à massa do sólido utilizado no processo de adsorção.

Uma vez escolhido o melhor material (Figura 2S mat. Suplementar), todos os demais ensaios experimentais foram realizados com objetivo de se fazer abordagem relativa entre o material natural e aquele modificado.

2.6 Isoterma de adsorção da argila modificada Arg5@Ni5Mn20

A isoterma de adsorção é de suma importância para uma avaliação quantitativa da adsorção. Permite compreender como o adsorvente efetivamente está adsorvendo o contaminante que se deseja remover do meio aquoso. Além disso, propicia estimar a capacidade máxima adsorvida pelo sólido lamelar assim como prever, em alguns, se é economicamente viável para aplicação em escalas maiores [26]. Para a construção das isotermas, foram definidos os seguintes parâmetros: adsorvato e adsorvente deveriam permanecer em contato durante 24 horas, sendo aplicados 10 mg do material e 10 mL de solução de azul de metileno com concentração variando na faixa de $10 - 500 \text{ mgL}^{-1}$, mantido o pH natural da solução ($5,00\pm 0,5$). As isotermas foram realizadas nas temperaturas de $25\pm 2^\circ\text{C}$, $35\pm 2^\circ\text{C}$ e $45\pm 2^\circ\text{C}$.

2.6.1 Modelos isotérmicos aplicados a Arg5@FeNi5Mn20

Os modelos isotérmicos ajudam na compreensão do comportamento da relação adsorvato-adsorvente, no equilíbrio, em determinada temperatura [27]. No presente estudo, foram utilizados os modelos de Isoterma de Langmuir, Freudlich, Sips e Dubnin- Radushkevich (DR) para avaliar os dados no sistema de adsorção sólido-liquido. Foram escolhidas estas isotermas com base na literatura e nas informações que cada equação pode fornecer. Para a Arg@Nat foram aplicados os modelos isotérmicos na temperatura de 25 ± 2 utilizando os mesmos modelos citados para Arg5@FeNi5Mn20.

2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir, sugere que a máxima adsorção de moléculas do adsorvato ocorre em monocamada, localizada sobre uma superfície energeticamente homogênea em sítios finitos, específicos e igualmente disponíveis [27, 28]. O modelo ainda prevê que “as espécies adsorventes não interajam entre si e a energia de ligação seja independente da cobertura da superfície” [29]. Embora seja um modelo longínquo, é ainda amplamente empregado para avaliação da remoção de corantes por argilas naturais ou modificadas, sobretudo em estudos/casos de aplicabilidade efetiva deste tipo de material lamelar [29,30, 31]. A equação linear de Langmuir pode ser descrita [32]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

Em que C_e descreve a concentração do corante AM na condição de equilíbrio (mgL^{-1}) e q_e relaciona-se à capacidade de adsorção do sólido no equilíbrio (mg g^{-1}). K_L é retratada como a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e está diretamente relacionada com a afinidade dos sítios de ligação e a energia associada ao processo de adsorção [33]. O parâmetro q_{max} pode ser identificado como a capacidade de adsorção calculada. O perfil gráfico pode ser visualizado pela construção da curva entre C_e/q_e versus C_e , cuja inclinação da reta resulta no q_{max} e o intercepto, K_L . Outro parâmetro importante que resulta da isoterma de Langmuir é relacionado ao termo, R_L calculado a partir da segunda equação [27]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

O termo R_L representa a viabilidade e favorabilidade da adsorção ocorrer ou não, sendo isoterma não favorável para $R_L > 1$, linear $R_L = 1$, favorável $0 < R_L < 1$ ou irreversível $R_L = 0$.

2.6.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, diferentemente de Langmuir, envolve formação de multicamadas. É um modelo empírico, na qual o adsorvente não satura e locais de adsorção não são energeticamente homogêneos [28, 29, 34]. A equação 4 descreve o modelo em seu formato linear:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Para equação de Freundlich, K_F (mg g^{-1}) está intimamente relacionado à capacidade de adsorção, sendo denominado de constante de Freundlich, e n é a constante indicadora da intensidade de adsorção. Para os valores de n processos de adsorção devem ser favoráveis. Se, por outro lado, $n < 1$, há fortes evidências de que a interação entre adsorvato-adsorvente tenha natureza química, enquanto que valores de $n > 1$ remetem à interações mediados por processos de fisissorção [30]. O fator $1/n$ (grau de linearidade) pode expressar ainda várias outras características do sistema como fator heterogeneidade da superfície. Nesse sentido, quanto mais próximo de zero, maior tende a ser a diversidade dos sítios de adsorção [30, 35].

2.6.1.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips, é um modelo considerado híbrido, em que utiliza combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich para descrever sistemas em que a superfície é heterogênea ou homogênea, com a característica de considerar limite finito em altas concentrações, principal diferença em relação a isoterma de Freundlich [36, 37]. A equação linear (eq.5) é apresentada [38]:

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_m - q_e} \right) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln (K_S)^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde q_e capacidade adsorção equilíbrio (mg g^{-1}), q_m capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_S (L mg^{-1}) e n o expoente relacionado com a heterogeneidade do sistema [38].

2.6.1.4 Isoterma de Dubinin–Radushkevich (DR)

Este modelo de isoterma DR (1960) está relacionado com volume de poros do adsorvente, levando em consideração a estrutura dos poros e é aplicável em superfícies heterogêneas.

Geralmente é utilizado para prever processos adsortivos químicos ou físicos [28]. A equação linearizada é descrita [31, 33]:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

Onde K_{DR} ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$) é a constante relacionada a adsorção média calculada, ε potencial Polanyi, R constante dos gases ($8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T temperatura (K) e C_e concentração adsorvato no equilíbrio (molL^{-1}). A energia E infere sobre energia livre por mol de íons metálicos transferidos para superfície do adsorbato, para valores de 1 a 8kJ mol^{-1} indicam fissisorção, no intervalo de 8 a 16kJ mol^{-1} troca iônica, e valores superiores a 20kJ mol^{-1} quimissorção [24, 39].

Este modelo pode ser aplicado comumente para adsorção de íons, gases e vapores. A literatura recente [40, 41, 42], entretanto, tem se dedicado à modulação do modelo de DR com funcionalidade para “prever” a natureza adsortiva de moléculas, como as de corantes. Elmoubarki e colaboradores (2015) [43], realizaram estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos para remoção de algumas moléculas coloridas, incluindo o azul de metileno, por argilas Marroquinas. Obtiveram ajuste de R^2 acima de 0,86, chegando a 0,98 para correlação entre os dados teóricos e experimentais utilizando o ajuste proposto por DR.

Diferentemente dos demais modelos citados anteriormente, propusemos novo modelo de DR adotar dois modos de aplicação da equação: (i) a primeira, para todo o intervalo de $10\text{--}500\text{mgL}^{-1}$, calculando todos os parâmetros relacionados às bases conceituais propostas por esse ajuste. (ii) Em seguida, realizou a partição desse gráfico em dois estágios, primeiro para baixas concentrações e o segundo para concentrações no intervalo de $100\text{ a }500\text{mgL}^{-1}$. Essa subdivisão dos dados experimentais é descrita pela literatura e tem como objetivo central possibilitar a

formação de hipóteses a respeito da energia de adsorção (E), para os processos adsortivos em baixas concentrações (10 a 80 mgL⁻¹) e altas concentrações (100 a 500mgL⁻¹).

2.7 Determinação das energias envolvidas no processo de adsorção relacionados a argila modificada Arg5@FeNi5Mn20 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

A determinação da espontaneidade ($\Delta_{Ads}G^\circ$), aleatoriedade ($\Delta_{Ads}S^\circ$) e energia térmica ($\Delta_{Ads}H^\circ$) envolvida em um processo adsortivo pode ser calculado por meio das eq (9) e (10), que descrevem o modelo de van't Hoff sendo de relevante importância para prever os mecanismos que operam no sistema. Estes três parâmetros foram calculados para Arg5@FeNi5Mn20 nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C de acordo com equações 9 e 10. Em todos os sistemas, o tempo de contato foi mantido em 24h (LIMA et al. 2019).

$$\Delta_{Ads}G^\circ = -RT \ln K_L \quad (9)$$

$$\ln K = - \frac{\Delta_{Ads}G^\circ}{RT} = \frac{\Delta_{Ads}H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{Ads}S^\circ}{R} \quad (10)$$

Em que K_L é a constante de equilíbrio de adsorção proposta pelo modelo de Langmuir (L mol⁻¹) [44] R é constante universal dos gases (8,314JK⁻¹mol⁻¹), T é a temperatura absoluta em K. Uma estimativa dos valores dos parâmetros ΔH° e ΔS° foram definidos a partir do comportamento linear do gráfico $\ln K_L$ versus 1/T. A Levando-se em conta a inclinação e o intercepto da reta, coeficientes angulares e lineares, pode atribuir os valores relacionados à variação da entalpia padrão (ΔH°) e a variação da entropia padrão (ΔS°) do sistema, a partir dos valores corretos de ΔG° .

2.8 Cinética de adsorção para Arg5@FeNi5Mn20

A cinética de adsorção para o Arg@FeNi5Mn20 foi conduzida utilizando 10 mg do material em 10 mL de Azul de metileno 300 mgL⁻¹, sob agitação magnética constante. O sistema foi monitorado por absorção molecular, retirando-se alíquotas nos tempos pré-estabelecidos (intervalos de 15 a 1440 min), passando pelo processo de centrifugação seguido da leitura do sobrenadante. Para a molécula modelo de azul de metileno, o controle da degradação foi acompanhado *via* espectroscopia UV-Visível, escaneando toda a faixa da radiação visível, em comprimentos de onda 400-800 cm⁻¹. Para alguns testes, foi utilizada a leitura pontual, no comprimento de onda de máxima absorção do corante, λ_{max} de 665nm, característico do AM.

2.8.1 Modelos cinéticos de adsorção

Ajustar os dados experimentais a um modelo cinético, permite compreender: taxa adsorção e qual das etapas do processo de adsorção, controla o todo. Esta última etapa, lenta, corrobora, mesmo que de modo superficial, para inferir tipo de mecanismo que estimula a sorção [45]. A cinética não permite identificar quais interações especificadamente estão controlando o processo, mas infere se um ou uma combinação dessas interações (troca iônica, forças eletrostáticas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, entre outros) estão regendo a sorção [45].

Neste trabalho, foram usados os modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem (PFO), Pseudossegunda ordem (PSO), Difusão intrapartícula e modelo Boyd.

O modelo PS1, indica que a taxa de adsorção sítios é proporcional ao número sítios desocupados. Assim, o adsorvato se fixa apenas em um único sitio ativo na superfície do adsorvente, sendo as interações de características físicas [40].

O modelo PS2, diferentemente do PS1, abrange troca ou compartilhamento de elétrons entre as espécies, que caracteriza processos adsorptivos químicos (etapa limitante), e a taxa de ocupação dos sítios no equilíbrio é proporcional ao quadrado do número sítios desocupados [40].

O modelo cinético de difusão intrapartícula, desenvolvido por Weber e Morris (1962) [46], assume que a adsorção abrange três estágios [47]:

1. Adsorção rápida e externa;
2. Adsorção gradual, difusão intrapartícula é limitante;
3. Equilíbrio final, difusão intrapartícula começa a diminuir devido a baixa concentração do adsorvato e pouca disponibilidade de sítios ativos.

Por fim, modelo de Boyd, corrobora, para a previsão da etapa limitante. Se for difusão intrapartícula, o processo tende a linearidade e passa pela origem, então infere-se que a difusão é etapa limitante. Entretanto, se o sistema tende a linearidade mas não passa pela origem, tem-se que processos de transferência de massa externa é que limita o processo adsorptivo.

Todas as equações lineares [40, 48] estão apresentadas juntamente com os dados obtidos experimentalmente na Tabela 7, página 89.

2.9 Teste de degradação do Azul de Metileno na presença de peróxido de hidrogênio 50% após equilíbrio de adsorção

A degradação para Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20 foi inicializada por meio do processo de adsorção, utilizando 10mg dos materiais e 10 mL da solução de azul de metileno 400ppm (concentração em que a curva da isoterma estava equilíbrio/excesso de corante) durante o intervalo de 24h. Em seguida, retirou-se uma alíquota, centrifugou e fez-se a leitura no UV-Visível no λ de 665nm. Esta leitura final, foi o primeiro ponto para o início da degradação. Em seguida, adicionou-se a solução 0,1 ml de peróxido de hidrogênio 50% (v/v). Retirou-se as alíquotas nos períodos 1h e 3h e reação e fez-se a leitura novamente no UV-Visível no λ de na faixa de 400-800nm. Para a Arg@Nat adicionou juntamente com a solução KCl 1M para ajustar a força iônica.

3 TESTE DE CITOXICIDADE

3.1 Teste de citotoxicidade com nematoides

A cepa natural (encontrado na natureza) do nematóide *Panagrellus redivivus* foi obtida em lojas de pesca locais, Lavras-MG (Brasil). Os nematóides foram mantidos em uma mistura de aveia em grãos finos e água destilada (suficiente para manter a umidade do meio), a 20°C com pouca luz durante o dia. Os nematóides foram colhidos lavando as paredes do recipiente com água destilada e coletados com pipeta Pasteur plástica. Para obtenção de nematoides totalmente crescidos, o conteúdo da pipeta foi peneirado em rede de 50 μ m e lavado delicadamente com água destilada para retirada de animais menores conforme protocolo proposto por Hunter e colaboradores [49]. A fim de normalizar o número de nematóides por amostra, ao tubo de coleta contendo nematóides adultos foi adicionado água destilada.

3.2 Teste de Letalidade dos Nematóides

O efeito tóxico dos componentes da reação foi testado com o nematóide *P. redivivus*. Foram utilizados cerca de 20 animais por quintuplicata. O número de animais foi obtido por diluição e agitação suave a 120 RPM, o suficiente para evitar sua deposição no fundo do tubo coletor. Vinte microlitros da solução do nematóide contendo cerca de 20 ± 2 animais foram adicionados a 20 μ L de solução de reação diferente em 500 μ L. As amostras foram mantidas no escuro por 24 horas a 25°C. Após o período de exposição de 24 horas, os vermes foram

classificados como vivos se estivessem se movendo ou mortos se não respondessem à sondagem suave sob um microscópio de luz. Os resultados foram normalizados e analisados de acordo com sua significância.

4 Resultados e Discussão

4.1 Análise Química

A Tabela 2, apresenta os resultados obtidos por meio da análise USEPA 3051 absorção atômica, para a argila natural Arg@Nat e argila modificada Arg5@FeNi5Mn20. Para argilas naturais sabe-se que para quantificação com a fluorescência de raio-X é a técnica que mais prevê resultados precisos. Entretanto, para possível identificação dos íons adicionados, a técnica utilizada foi suficiente para constatar o aumento e/ou redução dos elementos na Arg5@FeNi5Mn20.

Tabela 2: Resultados obtidos por meio da análise química para Fe, Ni, Mn, Ca e Na.

Identificação	Si	Al	Fe	Ni	Mn	Ca	Na
			g/Kg	g/Kg	g/Kg	g/Kg	g/Kg
Arg@Nat	-	-	2,182	0,008	0,037	2,905	3,400
Arg5@FeNi5Mn20	-	-	34,8	0,658	1,988	0,220	2,272

* Silício e Alumínio – análise não foi satisfatória

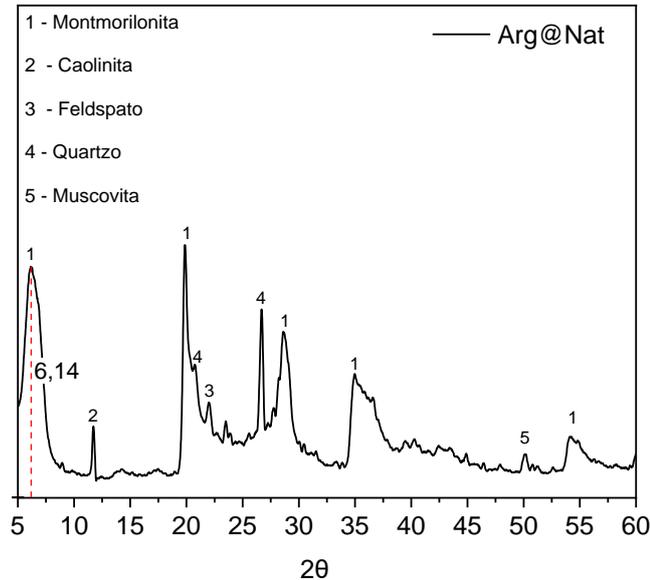
A modificação foi realizada baseada na Tabela 1 do design experimental, sendo aplicada apenas para experimento que apresentou melhor capacidade de adsorção (Arg5@FeNi5Mn20). Pode-se observar, que os cátions trocáveis analisados Na^+ e Ca^{2+} , estão presentes consideravelmente no Arg@Nat e diminuem no Arg5@FeNi5Mn20, revelando a inserção dos íons metálicos durante o processo de intercalação e calcinação. Os íons metálicos inseridos, apresentaram teor significativamente maior no Arg5@FeNi5Mn20, corroborando para afirmar que houve a intercalação, impregnação ou formação de aglomerados na estrutura do Arg@Nat.

4.2 Difração de raios-X

A literatura é bastante rica sobre a análise microestrutural de materiais lamelares e descreve uma extensa lista de processos que podem modificar a estrutura e as propriedades de partículas de montmorilonita. Utilizou-se para compreensão dos picos, o software Crystallographica Search-Match. Podem ser observados o desmantelamento de fases de filossilicato defeituosas, remoção e/ou substituição de cátions do espaçamento interlamelar,

lixiviação dos cátions octaédricos e, ainda o colapso completo da estrutura lamelar típica das argilas. O perfil de difração de raios-X para o Arg@Nat pode ser observado na Figura 1.

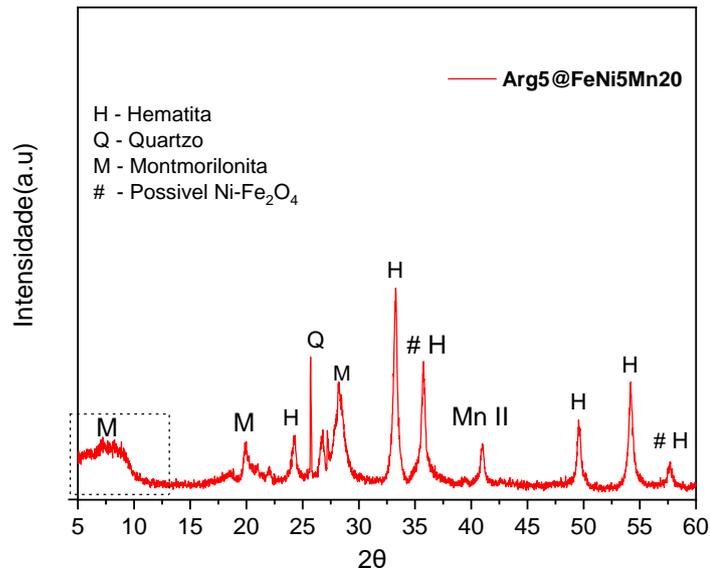
Figura 1: Difratoograma resultante para amostra argila natural (bentonita)



O perfil de reflexão mostrado pela argila natural consta os principais constituintes de minerais lamelares do tipo bentonita, majoritariamente formada pelo argilomineral montmorilonita, com valores típicos difração centrados em 2θ próximos a $6,20^\circ$, $19,75^\circ$, $28,65^\circ$ e $34,89^\circ$ [50; PDF 13-135]. A Arg@Nat não passou por nenhuma ativação ou modificação química, desse modo apresenta algumas impurezas cujos padrões de difração típicos podem ser visualizados em $11,55^\circ$ e $23,41^\circ$ para Caulinita [50] PDF 14-164 , $50,09^\circ$ para Muscovita PDF 2-467, $20,76^\circ$ e $26,69^\circ$ para Quartzo [50, 51; PDF 46-1045] e, por fim, a reflexão por volta de $28,39^\circ$, que está relacionada à presença de Feldspato [51]. Essas três últimas fases são ricas em SiO_2 . As montmorilonitas apresentam um sinal clássico em $2\theta=6,20^\circ$ (Arg@Nat), referente ao plano de reflexão 001 (reflexão basal), que é referência para estrutura organizada do aluminossilicato. A Arg@Nat apresentou a reflexão correspondente à fase de reflexão 001 (reflexão basal) em 2θ próximo a $6,14$, com distanciamento interlamelar médio correspondente a $1,43$ nm. Esse distanciamento é representativo de composições interlamelares heterogêneas, formadas principalmente por Ca^{2+} e Na^+ , corroborando os resultados encontrados pela análise química.

Os resultados obtidos no difratograma do Arg5@FeNi5Mn20, que foi intercalado com óxidos metálicos e tratado termicamente, é mostrado na Figura 2. O perfil DRX evidencia uma alteração bastante importante na estrutura microcristalina do argilomineral.

Figura 2: Difratograma para amostra Arg5@FeNi5Mn20



Para argila a família das bentonitas, um dos critérios de identificação mais importante é a posição do pico basal, que deve estar no domínio de reflexão 001 (reflexão basal). Para a Arg5@FeNi5Mn20 (Figura 2), a presença de compostos intersticiais pode ser visualizada pela alteração na intensidade, simetria e largura desse sinal basal. Essa alteração demonstra que algumas das lamelas podem ter sido sensibilizadas pela presença de fases de óxidos metálicos enquanto outras podem ter sofrido alteração no seu espaçamento [52]. Assim, deve existir uma distorção no arranjo ordenado das camadas constituintes da montmorilonita modificada, possivelmente por causa da troca iônica, [11, 12, 53]. Alguns autores mencionam ainda que resultados semelhantes ao que foram descritos implicavam que a fase cristalina da montmorilonita original havia sido destruída (delaminação/esfoliação) para potencializar ainda mais a explosão dos canais internos do argilomineral e intensificar a sua ativação [11, 54]. A montmorilonita apresentou ainda sinais em $2\theta = 7,04^\circ$; $20,07^\circ$ e $26,73^\circ$ (PDF 7-330/29-1499), que somados à d_{001} , são fundamentais na identificação dessa argila.

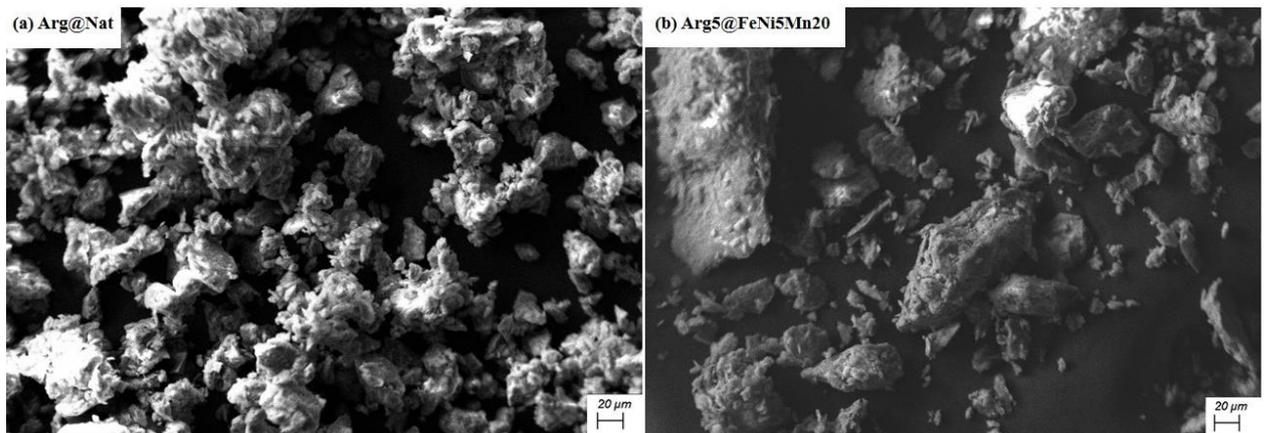
Paralelamente à remodelação do posicionamento das lamelas, a inserção dos metais possibilitou a formação de fases de óxido de ferro na forma de hematita, visualizada pelo surgimento de refrações em valores de 2θ equivalentes a $24,22^\circ$; $33,23^\circ$; $35,79^\circ$; $41,02^\circ$; $49,56^\circ$;

54,15° e 57,66° (PDF 33-664). A hematita apresenta-se como um óxido de cristalinidade significativa quando suas reflexões são comparadas àquelas para a estrutura da argila. Óxidos de ferro são estáveis na sua forma trivalente e o tratamento térmico pode ter favorecido a organização cristalina a longas distâncias para essa fase [14]. A presença dessa nova difração, correspondente à fase hematita, pode estar associada também com um possível aumento da área da argila, cujo sinal d_{001} apresenta alargamento no perfil e atenuação na intensidade [55]. Os resultados da análise por DRX possibilitou ainda que alguns sinais fossem identificados no difratograma para óxidos mistos de Ni-Fe, como aquele descrito pela espécie NiFe_2O_4 . Contudo, como assumem a mesma organização cristalina que o óxido hematita, as reflexões da fase mista encontram-se nas mesmas regiões daquelas da hematita, em 2θ próximo 35,74° e 57,61° [PDF 3-875] [56]. Não foram encontradas evidências que sugerissem a presença de fases substituídas de ferro e manganês. De outra forma, sinais correspondentes à fases de óxidos de manganês (II) foram identificados ($2\theta = 41^\circ$ (PDF 33-900)), além da presença de quartzo (SiO_2), com reflexão em $2\theta = 25,66^\circ$ (PDF 7-346), presente como impureza natural do material.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica foi realizada para os materiais Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20 utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Os resultados, com aumento de aproximadamente 500 vezes para as duas imagens, são mostrados na Figura 3.

Figura 3: Análise morfológica por MEV-EDS para Arg@Nat (a) e Arg5@FeNi5Mn20 (b).

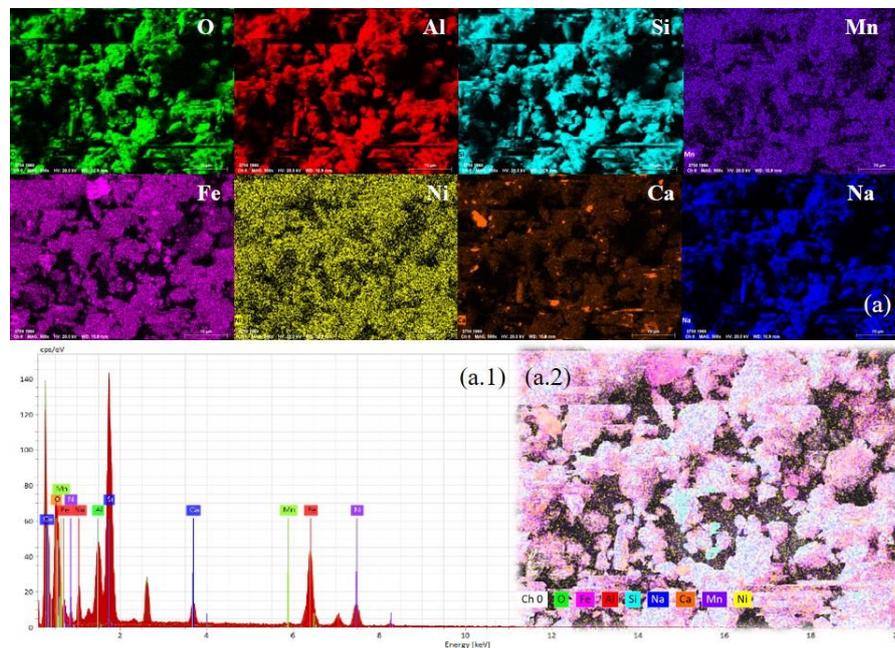


Vale ressaltar que não há muitas diferenças morfológicas claras entre a montmorilonita natural (Arg@Nat) e a amostra modificada, apesar da variação óbvia observada nas medições obtidas DRX. Os perfis morfológicos dos materiais mostraram superfícies bastante distintas nas imagens da Figura 3 porque, possivelmente, procedem de ampliações não equânimes. Nesse

sentido, pela imagem mostrada na Figura 3 (a), tem-se a morfologia da argila não modificada, com característica consideravelmente heterogênea, com a presença de grânulos pequenos e separados e com distribuição de tamanhos irregular. Para a Figura 3(b), por outro lado, após a modificação com os metais Fe, Ni e Mn, o resultado MEV apresenta-se em blocos com superfície irregular, não lisa, como esperado para materiais menos cristalinos. De forma semelhante à argila natural, esses blocos não se apresentam como aglomerações, mas como partículas desagregadas e isentas de atração eletrostática [57, 58, 59]

Conjuntamente a análise por MEV, foi realizada a análise de energia dispersiva (EDS) na superfície das amostras Arg@Nat (a) e Arg5@FeNi5Mn20 (b). Os resultados são apresentados nas Figuras 4 a) e (b).

Figura 4: Mapeamento com EDS acoplado ao MEV para obtenção quantitativa parcial dos elementos presentes na superfície (a) e (b) Distribuição por elemento superfície Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20 respectivamente. (a.1) e (b.1) Gráfico da distribuição dos elementos pelo EDS para Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20 e (a.2) e (b.2) Mapeamento geral.



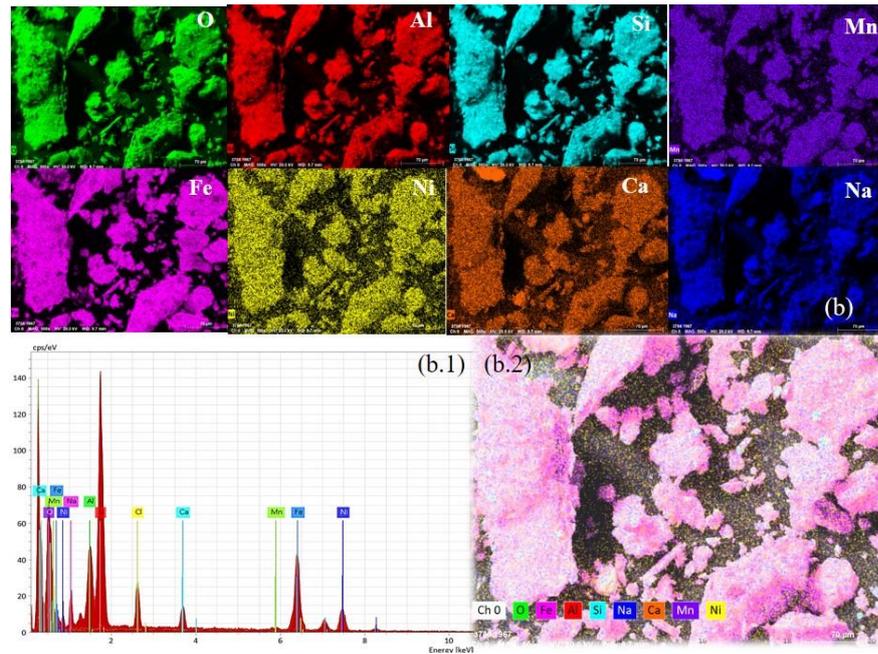


Tabela 3: Distribuição quantitativa parcial dos elementos em porcentagem de massa para Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20

Materiais	Elementos analisados (%) massa							
	O	Si	Al	Fe	Ni	Mn	Ca	Na
Arg@Nat	35,81	18,38	9,07	2,03	0,00	0,00	1,13	0,98
Arg5@FeNi5Mn20	13,35	6,45	2,42	9,30	0,30	0,26	0	0

Porcentagem em massa (%)*

O mapeamento EDS para a Arg@Nat, Figura 4 (a), aponta sua formação em massa sendo constituída essencialmente pelas espécies que formam a estrutura básica das argilas, alumínio e silício, além, evidentemente, de átomos de oxigênio que atuam como vértices nos tetraedros e octaedros típicos desses materiais lamelares. Os resultados ainda desvinculam integralmente os elementos Ni e Mn da estrutura original da argila. De outra forma, existem pequenas quantidades de ferro associados à montmorilonita [60, 61]. Esse resultado é comum e pode ser relacionado à eventos de substituição isomórfica com esses íons presentes no solo. Novamente, o material apresenta-se com aspecto multiforme, em uma variedade de tamanhos de partículas.

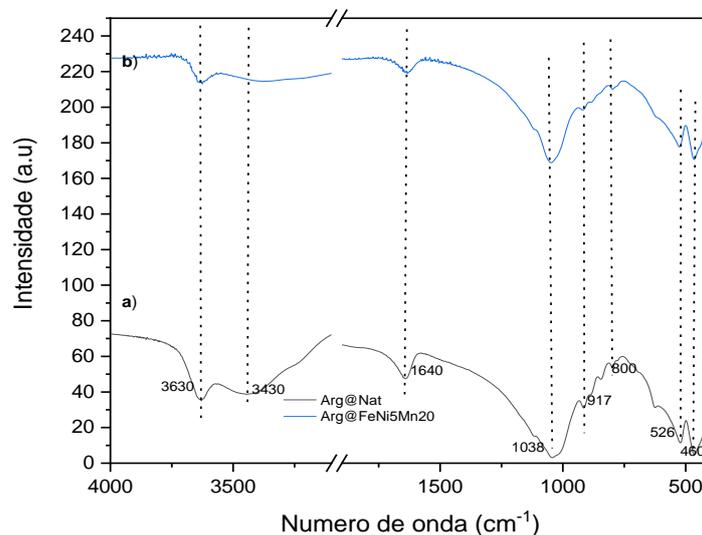
Há, contudo, uma dispersão efetiva das espécies químicas e não são observadas regiões com adensamentos de um mesmo elemento químico.

A Arg5@FeNi5Mn20, como esperado, devido à modificação e a inserção de quantidade considerável de ferro, pode-se observar um aumento significativo na quantidade desse metal (Tabela 3). Evidentemente, o aumento dos metais acontece de forma proporcional, sendo identificadas agora, a também a presença de Ni e Mn. Chama a atenção o fato que, como mostrado pela análise química, óxido misto atua como um trocador iônico, compatível com a estrutura da montmorilonita. Esse resultado é apontado pela nulidade nos valores das espécies Ca e Na, coerente, devido ao processo de substituição pelos íons metálicos inseridos. Outro aspecto que cabe destacar é o fato que, mesmo com o aumento expressivo na quantidade de Fe, a razão Si/Al não é alterada de forma significativa. Esse resultado sugere os óxidos estão presentes na estrutura do argilomineral depositado sobre sua superfície ou no interior das lamelas do filossilicato, de tal forma as unidades constitucionais dos tetraedros e octaedros de silício e alumínio tendem a ser preservados. Caso exista dano à estrutura do argilomineral, a razão entre Si/Al indica que as unidades relacionadas aos octaedros de alumínio devem ser desmembradas preferencialmente.

4.4 Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada Fourier

A análise de FT-IR para Arg@Nat(a) e (b) Arg5@FeNi5Mn20 são apresentadas na Figura 5.

Figura 5: Espectro FTIR para Arg@Nat (a) e Arg5@FeNi5Mn20 (b)

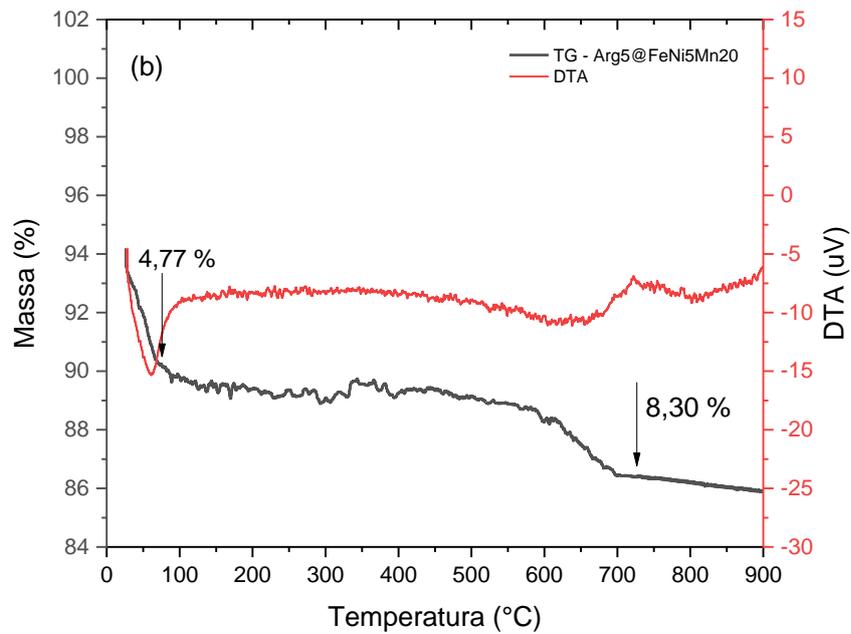
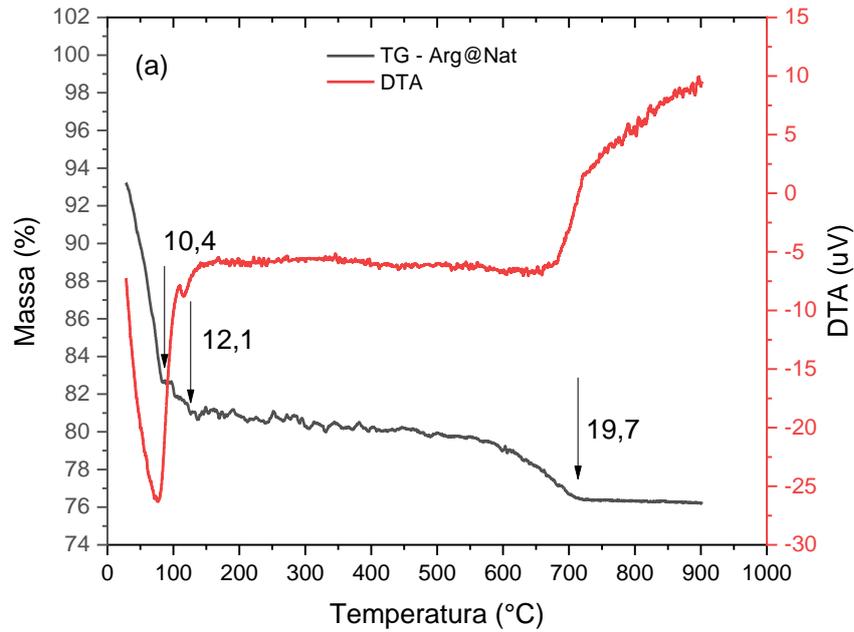


As principais bandas mostradas pela análise por FTIR para as argilas estão relacionadas a vibrações das ligações Si-O e O-H, que são comuns às várias classes de argilas. Entretanto, para as esmectitas, existem algumas bandas características para sua identificação, que funcionam como uma impressão digital da molécula. Dentre elas, tem-se as vibrações Si-O e Si-O-Si, em 460 cm^{-1} e 1038 cm^{-1} , que são associadas as camadas internas e planas dos tetraedros de silício, respectivamente [15]. Estas bandas da argila sobrepõem as relacionadas a Fe-O e Fe-O-H [12]. Em $526, 800, 917\text{ cm}^{-1}$, pode-se caracterizar bandas referente às ligações Si-O, Si-O-Al, Al—OH, respectivamente, que pode inferir a presença de caulinita [62, 55]. As bandas localizadas em 3630 cm^{-1} e 3430 cm^{-1} são regiões que representam o estiramento O-H estrutural do aluminossilicato assim como água [20, 53,55]. Por fim, a banda referente a ligações H-O-H em 1640 cm^{-1} diminuiu a intensidade conforme houve o processo de formação do óxido intercalado. Essa banda, na Arg@Nat, é intensa e levemente mais estreita, dessa forma, pode-se concluir observando Arg5@FeNi5Mn20 que houve substituição dos cátions interlamelares solvatados pelos metais inseridos simultaneamente[55].

4.5 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) são apresentadas na Figura 6. Pelos resultados da análise de TG (Fig.6a), para Arg@Nat é possível observar três eventos principais de perda de massa. As perdas de massa iniciais acontecem em temperaturas inferiores a 150°C e, portanto, podem ser relacionadas à perda de moléculas de água. Na primeira delas, em temperaturas próximas a 80°C , há uma diminuição significativa da massa, correspondente a cerca de 10,4% do sólido total. Ainda pode ser observada uma segunda perda de massa em baixas temperaturas, com valor médio próximo a 120°C , correspondente a um adicional de 1,7% de variação de massa em relação à última massa medida ou 12,1% da massa inicial de amostra. Essas duas perdas relacionam-se à saída de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície e na região lamelar da argila, respectivamente [63, 64]. Outros autores preferem atribuir a presença dos dois sinais como dois eventos relacionados a existência de interação das hidroxilas de formas distintas, ou seja, podem ser camadas de água ou relacionadas a água em diferentes pontos (ligadas de modos distintos) [65].

Figura 6: Resultados termogravimétricos TG/DTA em ar sintético para Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20



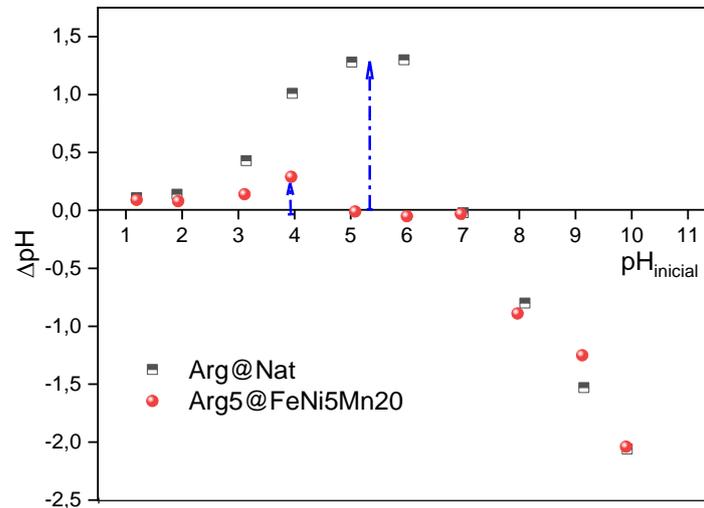
Ainda de acordo com a Figura 6 (a), outro evento característico das argilas é a perda de massa finalizada por volta de 690°C, com uma variação de aproximadamente 19,7% da massa total. Esta etapa sinaliza a desidroxilação ou saída de hidroxilas estruturais, constitucionais dos argilominerais e, diferentemente das perdas anteriores, é considerada irreversível. Eventos a partir 700°C relacionam-se a quebra do retículo cristalino [64, 65].

Na curva TG mostrada na Fig. 6 (b), para o Arg5@FeNi5Mn20, nota-se uma perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 80 a 150°C. Entretanto, o material que passou pelo processo de calcinação a 400°C, esse evento acontece em extensão muito inferior àquela que foi visualizada pela montmorilonita natural, com variação total de massa de apenas 4,8%. Essa menor modificação na massa do material modificado quando comparado ao natural está relacionada à perda água já durante o processo de tratamento térmico da Arg5@FeNi5Mn20. Após este evento, a curva de TG segue mais constante, pois agora a argila está modificada com óxidos estruturalmente grandes, não hidroxilados e totalmente oxidados. Por volta de 720°C finaliza uma última variação de massa, que de forma semelhante à descrição para argila original, é associada à desidroxilação estrutural do aluminossilicato [15]. Nota-se ainda que o Arg5@FeNi5Mn20 apresentou menores perdas de massas quando comparado ao Arg@Nat, e manteve a estabilidade térmica, mesmo após a inserção dos metais.

4.6 Determinação do pH_{PCZ} da Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20

A determinação do pH_{PCZ} é conveniente para compreensão da superfície do material. Nesse sentido, definir o pH_{PCZ} de um material consiste em delimitar o valor pH que define o ponto de neutralidade de cargas, sendo um parâmetro fundamental na abordagem de superfície de argilominerais porque caracteriza a reatividade de arestas [66]. Valores de pH inferiores ao valor calculado para do pH_{PCZ} , a superfície caracteriza-se com cargas positivas. Para meios cujo pH tem valor igual ao pH_{PCZ} , é dito superfície neutra, e medidas de pH acima do pH_{PCZ} , tem-se superfícies com características negativas. A Figura 7, estão representados os dados de pCZ obtidos para argila natural e modificada.

Figura 7: Determinação do pH_{PCZ} da Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20



Os resultados da análise do pH_{pcz} , na Figura 7, apontam que as características de carga superficial da Arg@Nat, cujo valor de pH_{pcz} é igual a 7,0, estão de acordo com a literatura. De acordo com o local de origem do mineral, são descritos pontos de carga nula com valores comuns entre 6 e 8 [61, 66,67]. As cargas superficiais das argilas da família das bentonitas (como é a montmorilonita), por exemplo, podem ser provenientes de duas fontes: (i) Substituição isomórfica Al^{3+} por Si^{4+} na estrutura ; (ii) carga variável (dependente do pH) nas bordas superficiais, resultado da protonação e desprotonação dos grupos hidroxila (Al-OH/ Si-OH) [68].

A modificação das partículas com introdução dos óxidos de ferro, níquel e manganês alterou de forma singular a localização do ponto de cargas neutras para o material Arg5@FeNi5Mn20. O ponto isoelétrico para esse segundo composto foi estabelecido com valores entre 5 e 7. A revisão científica relata que a combinação de diferentes classes minerais, como os óxidos e os filossilicatos, pode originar compostos “em que cada combinação desses materiais tem efeito diferenciado na fração coloidal” [69], resultando em uma faixa correspondente ao pH_{pcz} . Os resultados ainda indicam uma diferença entre as intensidades dos valores do ΔpH . De acordo com a citação de Mekarú e Uehara (1972)[70], a maior amplitude

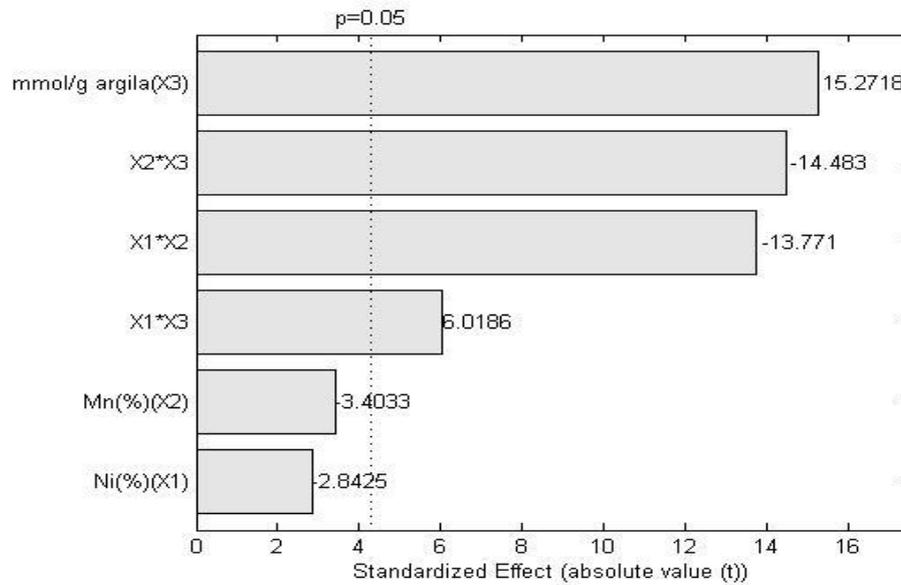
nos valores desse parâmetro está diretamente relacionada a maior quantidade de espécies química. ΔpH que se estendem na faixa positiva do eixo y, relacionam-se a existência de cátions, enquanto que perfis de ΔpH que se alongam pelo lado negativo, devem relacionar-se à ânions. Nesse contexto, a maior ampliação do eixo y para pH menor que 7 no material original (mostrado na Figura 7 pela seta em azul) retoma a presença de cátions trocáveis, a saber Na^+ e Ca^{2+} , na estrutura da argila. Esses resultados corroboram àqueles mostrados anteriormente pelas análises químicas e pelo acompanhamento morfológico por MEV-EDS.

4.7 Testes com molécula modelo: Otimização de parâmetros multivariados na remoção do corante Azul de Metileno

Esta primeira etapa de otimização consistiu em avaliar os parâmetros utilizados nas sínteses dos agentes intercalantes, inseridos, por suposição, nas lamelas da Arg@Nat por meio de troca catiônica. Foi considerada como resposta experimental a influência na adsorção do corante modelo azul de metileno na concentração de 300 mgL^{-1} . O CCD (*Central Composite Design*) foi utilizado para a otimização da metodologia de análise da remoção aquosa do corante pelas Arg_x@FeNi_yMn_z. O cálculo da substituição foi calculado em relação os sais de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com substituição em do Fe simultaneamente por Ni e Mn. Tanto o efeito dos íons metálicos quanto o nível de agente intercalante pode ser avaliado de forma concomitante.

Após a obtenção dos resultados experimentais, o efeito das variáveis e suas interações na adsorção da molécula modelo azul de metileno (AM) foram estimados estatisticamente e os resultados são apresentados no gráfico de Pareto (Figura 8) cujo objetivo é demonstrar graficamente a significância e a relação dos efeitos da variação dos parâmetros estudados no processo de intercalação dos materiais.

Figura 8: Gráfico de Pareto para o estudo dos efeitos da variação dos parâmetros de síntese dos Arg_x@FeNi_yMn_z no processo de adsorção aquosa da solução de AM 300 mgL^{-1}



Com relação aos resultados, ilustrados na Figura 8, quanto maior for o valor de Pareto para as variáveis, mais influência ela terá sobre o sistema. Essa importância de uma determinada variável pode ser avaliada de forma isolada ou associada, e nisso se traduz o grande benefício da construção das superfícies de resposta. De acordo com a carta de Pareto, o termo mais altamente significativo na formação dos materiais modificados está relacionado à quantidade de mmol de íons intercalantes totais por grama de argila (X_3 ; 15,2718), em um efeito sinérgico, mostrado pelo sinal positivo, e indicando que maiores taxas de cátions trocáveis devem favorecer a adsorção. Os efeitos isolados ou remotos dos teores de Ni (X_1) e Mn (X_2) mostraram uma significância muito sutil na resposta de adsorção. Níquel é reconhecido por influenciar a estrutura cristalina, dificultando o ordenamento cristalino, quando presente substituindo átomos de ferro [15]. Por outro lado, embora a relação carga/raio do manganês possa também colaborar para aumento da propensão de reduzir a cristalinidade, esse elemento é utilizado por sua grande variedade REDOX, o que podem contribuir para processos relacionados a aplicações catalíticas [71, 72]. Se os parâmetros X_2 e X_3 não são significativos quando avaliados de forma independente, a correlação entre Ni e Mn, simultaneamente (X_1X_2), foi definitivamente importante na eficiência de remoção do AM (13,771). O manganês ainda tem efeito muito forte em associação com a quantidade em mmol de íons/g de argila, relação (X_2X_3) (14, 483). Esses dois últimos termos em associação, (X_1X_2) e (X_2X_3), exibem um efeito antagônico na adsorção, que é visto pelo sinal negativo na carta de Pareto.

De acordo com os efeitos de Pareto, é significativo realizar previsão teórica para compreender a substituição ótima de Ni e Mn assim como a quantidade em mmol de íons

totais/g de argila. A previsão teórica, dentro dos limites indicados de 5.085 a 20 para os três parâmetros analisados, se dá devido ao resultado da regressão linear, que permite a formulação da superfície de resposta. O ajuste quadrático indicou um $R^2 = 0,5468$, ou seja, 54,68% de toda variação na resposta foi explicada adequadamente utilizando a equação de regressão gerada pelo modelo quadrático. Diferentemente da utilização comum para prever Ph [48], temperatura e dosagem ótima de contaminante, por exemplo, em que o R^2 ajusta-se para valores próximos a 1, neste caso existe um mesmo material, em que são variadas condições experimentais otimizadas. Acredita-se que os outros fatores, inclusive aleatórios, são devido a metodologia de síntese e até mesmo, do sistema adsorvente-adsorvato.

Na Tabela 4, tem-se os coeficientes e significância de cada parâmetro otimizado. Na qual pode ser compreendida uma equação de regressão, que possibilita a obter respostas bem como avaliar tendência da variação. Inclusive obter respostas dentro dos limites máximo e mínimo definidos para os parâmetros, não havendo necessidade de novos experimentos [73]:

$$Y = 211.4613 - 11.2553X_1 - 8.4178X_2 + 6.6638X_3 - 0.3356X_1X_2 + 0.1467X_1X_3 - 0.3530X_2X_3 + 0.5274(X_1)^2 + 0.6610(X_2)^2 \quad (11)$$

Em que Y é a capacidade de adsorção de azul de metileno, q_e (mg g^{-1}) pela argila modificado. Nota-se que o quadrado de mmol de íons totais por grama de argila natural foram desconsiderados pois não foram significativos (Tabela 4).

Tabela 4: Coeficientes e significância obtida para adsorção do AM.

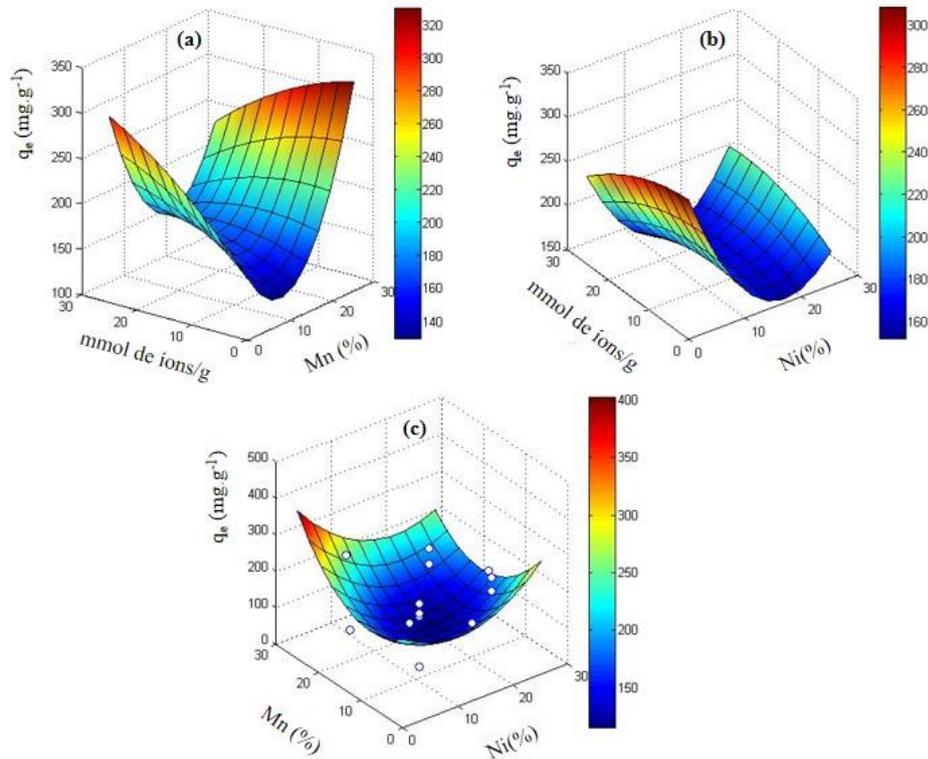
Parâmetros	Coeficiente (B)	Erro	<i>t</i>	<i>p</i>	Significância
Constante (B ₀)	211.4613	8.9227	23.6993	0.0018	Sim
X ₁	-11.2553	0.6866	-16.3923	0.0037	Sim
X ₂	-8.4178	0.6866	-12.2597	0.0066	Sim
X ₃	6.6638	0.6866	9.7052	0.0105	Sim
X ₁ X ₂	-0.3356	0.0244	-13.7710	0.0052	Sim

X_1X_3	0.1467	0.0244	6.0186	0.0265	Sim
X_2X_3	-0.3530	0.0244	-14.4830	0.0047	Sim
$(X_1)^2$	0.5274	0.0205	25.6886	0.0015	Sim
$(X_2)^2$	0.6610	0.0205	32.1959	$9.6332e^{-04}$	Sim
$(X_3)^2$	-0.0778	0.0205	-3.7904	0.0631	Não

X_1 = % de mol Ni como substituinte ; X_2 = % mol de Mn como substituinte; X_3 = mmol de íons totais/g de Arg@Nat.

Na Figura 9 são apresentadas as superfícies de resposta construídas por meio de regressão quadrática, indicando os efeitos das variáveis utilizadas na síntese dos materiais (eixo Z) no desempenho de adsorção da solução aquosa de azul de metileno.

Figura 9: Superfície de resposta obtida ajustando os dados com o modelo quadrático e influência dos parâmetros no processo de adsorção. (a) Porcentagem em mol de Mn como substituinte no óxido de ferro e quantidade em mmol de íons totais por grama de argila natural. (b) Relação entre Porcentagem em mol de Ni como substituinte no óxido de Ferro e quantidade em mmol de íons totais por grama de argila. (c) Relação da porcentagem em mol de Ni e Mn na dopagem de no oxido de ferro.



Fonte: Do autor (2023)

A superfície de resposta, para ser gerada, foi necessário fixar um parâmetro, obter interação entre os outros parâmetros. Na letra (a), o parâmetro fixado foi o Ni em 5%, já para construção da superfície de resposta mostrada na letra (b), foi fixada o teor de Mn em 20%. Na letra (c), temos a variação nas quantidades de Ni e Mn quando o critério estático foi a quantidade em 5 mmol de íons totais/g de argila. Esses valores foram fixados, de acordo com o material que apresentou maior capacidade de adsorção. A situação não linear das parcelas adicionadas na construção das superfícies de a-c indicam a presença de interação ou ação mútua das variáveis, como já descrito pela carta de Pareto.

O mmol de íons totais por grama de argila foi o único parâmetro com significância de forma isolada. Essa variável interfere de modo que, quando seu valor é menor, adsorção ocorre devido uma quantidade significativa de argila natural na amostra, que apresenta potencial para adsorção [58, 7]. Entretanto, se a troca catiônica for baixa, pode não aumentar ou alterar as lamelas da argila, de modo que os sítios internos sejam pouco acessados pela molécula do corante. Em outro extremo, o mmol de íons intercalantes com valores mais altos, pode favorecer a adsorção, devido a troca catiônica ter sido efetivamente positiva, de ions Na^+ e/ou Ca^{2+} , por

estruturas maiores (íons de Keggin), que tendem a aumentar espaçamento basal, fazendo com que os sítios situados no interior estejam disponíveis [74]. Observa-se na literatura, que a razão intercalação é variável, por exemplo 3-20 mmol, sendo Al-PILC com 5mmol apresentando bom espaçamento basal [75] e 10mmol [17,76,77] 20 mmol [16]. A correlação negativa entre o número de mmol de óxidos adicionado por grama de argila e da quantidade de manganês pode estar relacionada à formação de fases segregadas de óxido de Mn^{2+} e Mn^{3+} , conforme pode ser visualizado pelos resultados da análise por DRX. Quanto maior a quantidade de Mn acrescentado ao meio de síntese, mais fases puras desse elemento seriam formadas. De acordo com a literatura, o manganês pode ser usado com muita eficiência em processos relacionados à foto e/ou degradação de espécies orgânicas devido, principalmente, a um efeito sinérgico advindo do par redox Mn/Fe [78]. A influência do manganês se dá possivelmente devido a seu potencial redox, que assim como outros metais (Cu, Co, Cr)[79] apresenta papel fundamental principalmente quando utilizados para processos de degradação [71,80]. Quantidade maiores de óxidos de ferro também resultam em proporções mais eficientes na quantidade de corante removida do meio. Como avaliado pela análise estrutural, a presença de óxidos de ferro em fase hematita contribui para diminuição da intensidade do sinal DRX relacionado ao ordenamento cristalino da montmorilonita (d_{001}). Nesse sentido, quanto maior a extensão de Fe_2O_3 incorporado no argilomineral, dentro dos limites definidos pelo CCD, menor o índice de cristalinidade final do composto formado e mais acessíveis devem estar os sítios ativos da argila.

A quantidade de corante adsorvida tem uma correlação inversa com a porcentagem de níquel adicionado para formação do polication substituinte. Percebe-se que de modo isolado, a porcentagem de Ni é o parâmetro que menor causa efeito significativo nas capacidades adsorptivas q_e ($mg\ g^{-1}$). Entretanto, quando a avaliação da interação é feita, indica, efeito antagônico ao Mn e sinérgico ao mmol de íons por grama de argila. Novamente, pequenas quantidades de Ni podem substituir o Fe na estrutura da hematita [14]. De acordo com a literatura, Mundrinic e colaboradores (2014) notou baixa inserção de Ni(II) em pilares contendo Al(III).

Quando o valor da quantidade de Ni acrescentado à síntese extrapola o teor isomórfico, duas possíveis deduções podem ser consideradas: (i) o Ni residual é lixiviado e não incorporado no composto final; (ii) são formadas fases não cristalinas de NiO, já que não foram visualizadas pela análise DRX. Em todas as situações, admite-se que o níquel não incorporado não contribui para adsorção de AM, já que a não há significância desse fator de forma isolada (vide carta de

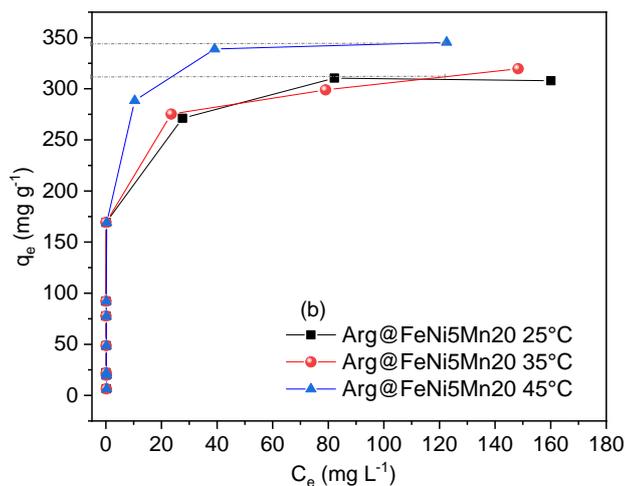
Pareto) e além dessa parcela, como mencionado, ter uma correspondência divergente com a adsorção.

Difícilmente encontra-se argilas com pilares/óxidos somente de níquel intercalados/suportados apenas com Ni(II) pois acredita-se que somente este metal não corrobora para um espaçamento interlamelar suficiente quando “nanoargila é usada como suporte” [81]. E por fim, nota-se que nas situações onde teoricamente as quantidades de Ni e Mn são iguais, a capacidade adsortiva reduz ao ponto mínimo da superfície. Possivelmente, devido a uma “competição” na estrutura do Fe, e assim não potencializa a atividade de adsorção. Desse modo, tem-se que a superfície de resposta corroborou para compreensão prévia do material sintetizado com suas respectivas interações e efeitos individuais.

4.8 Testes de adsorção

O estudo de adsorção foi realizado em três temperaturas diferentes $25\pm 2^\circ\text{C}$, $35\pm 2^\circ\text{C}$ e $45\pm 2^\circ\text{C}$ para o Arg@FeNi5Mn20 e em $25\pm 2^\circ\text{C}$ para Arg@Nat na presença de 1molL^{-1} KCl. Foram estabelecidas concentrações iniciais do corante modelo azul de metileno (AM) 10, 20, 35, 50, 80, 100, 200, 300, 400 e 500mgL^{-1} . O sistema foi mantido sob agitação em banho termostático durante período de 24horas, garantindo que o equilíbrio foi alcançado. Na Figura 10, tem-se o gráfico de concentração inicial (C_e) versus capacidade máxima de adsorção (q_e).

Figura 10: Capacidade de adsorção no equilíbrio: (a) Argila natural – Arg@Nat (b) Argila modificada – Arg5@FeNi5Mn20 em diferentes temperaturas.^{zz}



A Figura 10(a), apresenta os dados referentes a capacidade de adsorção da argila natural na temperatura de $25\pm 2^\circ\text{C}$. A capacidade máxima de adsorção da argila natural tem um valor elevado, com as taxas de adsorção praticamente invariáveis para pequenas concentrações do corante AM. A eficiência de adsorção encontrada, cerca de 358 mg g^{-1} , foi próxima àquela já descrita na literatura para a família das bentonitas [82]. O perfil da isoterma pode ser classificado de acordo com os perfis propostos por Giles em 1960 [83], aprimorado dos conceitos anteriormente descritos por Brunauer e colaboradores. De acordo com esse autor, as isotermas podem ser descritas de acordo com seus formatos iniciais e finais. A curvatura inicial para Arg@Nat, em formato L e voltada para baixo, com delineamento convexo, indica que a disponibilidade de sítios vazios vai se limitando à medida em que a adsorção aumenta. Nesse sentido, quanto mais sítios no adsorvente são preenchidos, mais difícil é para uma molécula de soluto encontrar um sítio vacante disponível. Isso também implica que a molécula de soluto adsorvida não é orientada verticalmente ou que não há forte competição com o solvente [84].

Os resultados das isotermas de adsorção para a argila modificada são mostrados na Figura 10(b). Para a isoterma obtida a 25°C , observa-se que valores bem próximos à capacidade máxima de adsorção da argila natural foram atingidos. Os resultados também mostram pequenas variações para o material modificado em função da modificação da temperatura. É interessante observar que a introdução de constituintes cerâmicos, como os óxidos metálicos, na estrutura das argilas, habitualmente leva à menores índices de adsorção, provocados muitas vezes pela combinação das fases dos íons trocáveis e alta temperatura (400°C), o que pode levar a uma diminuição dos sítios ativos. Nogueira e colaboradores, em 2009 [85], constataram que a adsorção do corante AM foi maior na argila natural, mesmo essa apresentando área superficial

específica menor do que a argila pilarizada. De acordo com os autores, houve diminuição dos sítios reativos ativos da superfície da argila natural após passar por processos de esfoliação (alta temperatura) e pilarização (Al), sendo a ordem de adsorção do AM determinado pelos autores como esfoliação < argila pilarizada < argila natural. Outra hipótese importante apresentada pela literatura seria a possível relação entre diâmetro dos poros adsorptivos e do diâmetro da molécula azul de metileno, o qual encontra-se em torno 13-15Å [86, 87]. Darmawan e colaboradores (2019) [87] realizaram a pilarização de argila esmectita com cromo (Cr) e testaram quanto a adsorção de AM, evidenciaram que a argila modificada teve bons resultados, mas a argila natural adsorveu em concentrações maiores (180mgL^{-1} enquanto que a pilarizada 120mgL^{-1}). Nesse contexto, observa-se, nos perfis gráficos das Fig. 10 (a) e (b) a afinidade do adsorvente-adsorvato é muito alta (superior a 250mg L^{-1}), e logo em seguida, o equilíbrio começa a ser alcançado para Arg5@FeNi5Mn20. Contudo, não há grandes divergências entre q_e para os materiais original e modificado. Esses resultados sugerem que os prejuízos na adsorção provenientes dos óxidos podem ser contrabalanceados pela variação na distribuição de tamanhos de partículas ou alterações no arranjo tridimensional do argilomineral, visualizados pela alteração na reflexão d001 no DRX, de forma que os sítios fiquem mais acessíveis ao adsorvato.

Na Figura 10(b), são apresentados os dados experimentais para a Arg@FeNi5Mn20 em diferentes temperaturas. O aumento da concentração inicial de AM eleva a capacidade de adsorção da argila modificada, ou seja, um aumento de moléculas do corante disponíveis que irão difundir para a superfície da argila tendo assim aumento na interação corante e superfície do adsorvato [2]. Observa-se que para concentrações maiores, na faixa de $300\text{-}500\text{mgL}^{-1}$, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura de 25°C para 45°C . A primeira etapa do processo de adsorção é afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação das espécies. Portanto, um aumento na temperatura pode elevar o grau de agitação das moléculas, auxiliando na mobilidade das moléculas de AM por meio dos poros e dos sítios internos ainda disponíveis para adsorção [2,88]. Em relação a diminuição da capacidade de adsorção em 25°C na concentração de 500mgL^{-1} , sugere-se que ocorreu agregados/aglomerações na superfície com uma saturação dos sítios mais externos [89,90]. Novamente, as formas das isotermas apresentaram comportamento em L, de acordo com a classificação de Giles.

4.8.1 Aplicação dos modelos isotérmicos de adsorção

Os modelos de isoterma com suas equações facilitam para caracterização dos processos adsorptivos de maneira completa e minuciosa [28]. Os resultados obtidos por meio do ajuste linear dos dados isotermas de Langmuir, Frenlich, Sips e Dubnin-Radushkevich são mostrados na Figuras 3S mat suplementar. Os parâmetros retirados dos ajustes podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5: Modelos isotérmicos aplicados à Arg5@FeNi5Mn20 aplicados a argila modificada (continua).

Modelos	Parâmetros	Arg@Nat	Arg5@FeNi5Mn20		
			Temperatura (K)		
		298	298	308	318
Langmuir	$q_{exp}(mg\ g^{-1})$	438	307	319	345,5
	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	409,84	316,45	320,51	357,14
	$K_L(L\ mg^{-1})$	1,906	0,6625	0,3975	0,2695
	R_L	0,0498-0,001	0,1311 -	0,2010-	0,2706-
			0,0030	0,0050	0,0074
	R^2	0,985	0,996	0,997	0,983
	ARE (%)	0,64	0,30	0,047	0,35
Frenlich	$K_F(L\ mg^{-1})$	149,33	80,59	78,80	73,62
	$\frac{1}{n}$	2,51	0,2847	0,2757	0,3759
	n	0,40	3,51	3,62	2,66
	R^2	0,656	0,475	0,419	0,489
	ARE (%)	6,59	7,40	7,53	7,66
Sips		390,25			
	$q_{max}(mg\ g^{-1})$		299	301	340
	$K_S(L\ mg^{-1})$	3,98	0,952	1,111	0,9849
	n	0,821	1,265	1,150	0,7475
	R^2	0,684	0,689	0,718	0,837
	ARE(%)	1,09	0,26	0,59	0,16
	$q_m(mg\ g^{-1})$	2245,62	673,4	563,9	1156,55

Isoterma de DR	$K_{DR} (mol^2 J^{-2}) 10^{-9}$	2,52548	1,97769	1,72458	2,31048
	$E (kJ mol^{-1})$	14,07	15,9*	17,03*	14,71*
		8,95*	6,27**	6,70**	5,19**
		20,5**	23,66***	24,92***	21,08***
	R^2	0,689	0,478	0,393	0,487
	ARE(%)	41,27	11,9	8,22	23,5

*concentrações 10-80mgL⁻¹ **concentrações 100-500mgL⁻¹

A partir das informações apresentadas na Tabela 5, é possível notar que os dados obtidos para Arg5@FeNi5Mn20 se ajustou bem ao modelo de Langmuir, com R^2 acima de 0,98, sendo significativamente superior aos outros modelos empregados. Os menores valores associados ao erro ARE(%) (eq.2S mat.suplementar) também foram obtidos para este modelo. Devido à limitações experimentais, foi realizado os cálculo dos modelos isotérmicos para Arg@Nat apenas na temperatura de 25°C. O melhor ajuste de R^2 e ARE, foi no modelo de Langmuir. O fator R_L (valores não apresentados), ficaram na faixa de 0,0498 a 0,001, assim como o Arg5@FeNi5Mn20 apresentou limite próximo a irreversibilidade conforme a concentração foi aumentando. Os dados teóricos dos ajustes aos modelos de isoterma também são concordantes aos dados experimentais descritos por Giles, que consiste em avaliar os perfis da curva de adsorção para as etapas iniciais e finais. O ajuste das isotermas no formato L remete à processos que atendem à demanda de Langmuir, com subtipo 2, evidenciado pela não formação de inflexões e um único patamar.

Os parâmetros $1/n$ e n de Freundlich, indicam heterogeneidade e tipo de adsorção, respectivamente. Para Arg@Nat, obteve-se uma superfície mais homogênea, pois valores mais próximos de 0, indicam maior heterogeneidade, e o valor obtido foi 2,51. Já para n , tem-se valor abaixo de 1, prevendo uma adsorção química. Isto está coerente, visto que, para o teste adsorativo isotérmico, adicionou-se 1molL⁻¹ de KCl, para que as forças eletrostáticas fossem neutralizadas e pudéssemos prever quais outras forças estariam atuando.

Em termos teóricos, ao aumentar a força iônica de uma solução que contém adsorvente-adsorvato com interações eletrostáticas, a capacidade de adsorção tende a diminuir e o contrário também é válido [91]. Entretanto, Gil e colaboradores (2011)[92], realizaram processos adsorativos com controle da força iônica, variando 0 a 0, 1molL⁻¹ e notaram que para argila pilarizada, a capacidade de adsorção aumentou com a inserção dos sais. De acordo com esses

autores, o ajuste da força iônica possibilitou a formação de agregados de corante, interações eletrostáticas entre os corantes e a superfície da argila.

O modelo de isoterma de DR, para Arg@Nat, apresentou ajuste menor de R^2 e um ARE significativo. Obteve-se que para todas as concentrações 10 a 500mgL^{-1} , a força adsortiva tende a processos de troca iônica. Ao selecionar baixas concentrações (10 a 80mgL^{-1}) e altas concentrações (100 a 500mgL^{-1}), os valores foram de aproximadamente 9kJ mol^{-1} e $20,5\text{kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Neste caso, pode-se inferir, que Arg@Nat com alta força iônica, indica para baixas concentrações adsorção via troca catiônica, e para altas concentrações tendência a quimissorção (Figura 6S mat. suplementar).

O grau de adequação das isotermas para o AM com Arg5@FeNi5Mn20 é Langmuir> Sips>Freundlich> DR, respectivamente. Dessa forma, a isoterma de Langmuir é a que melhor descreve o processo de adsorção da Arg5@FeNi5Mn20. A predição do modelo, indica, que o AM adsorve sobre a argila em monocamada, recobrando a sua superfície, de modo homogêneo. Este processo é esperado quando ocorre a quimissorção. A capacidade de adsorção máxima do modelo é de $316,45\text{mgg}^{-1}$, $320,51\text{mgg}^{-1}$ e $357,14\text{mgg}^{-1}$ para temperaturas de 25°C , 35°C e 45°C respectivamente. Nota-se que há um leve aumento no valor de q_e conforme a temperatura é elevada, o que está coerente com os resultados experimentais, na qual se prevê que a agitação molecular causada pela temperatura faz com que o AM atinja outros sítios [2]. O parâmetro K_L ajuda a descrever o parâmetro R_L (Tabela 1S, mat. suplementar), nas concentrações iniciais referindo sobre a adsorção ser favorável, não favorável ou irreversível. Nota-se que o intervalo de valores, indica um processo favorável em concentrações menores, e em concentrações maiores aproximam-se da irreversibilidade.

O parâmetro n de Sips, relacionado a heterogeneidade do sistema, para as temperaturas de 25°C e 35°C nota-se uma homogeneidade do sistema maior do que para 45°C , valores são relativamente próximos, equiparando com o resultado obtido para Langmuir. Já o parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich n , foi menor para 35°C , entretanto, situa no intervalo entre 1 e 10, assim como nas outras temperaturas, indicando adsorção favorável.

A isoterma de DR, assim como de Freundlich, apresentou R^2 de aproximadamente 0,45 ao sistema contendo a faixa geral de concentrações. Entretanto, fez-se análise em duas etapas, com o intuito de avaliar quais processos, possivelmente simultâneos, estavam ocorrendo. De acordo com os dados obtidos, para baixas concentrações (10 a 80mgL^{-1}) a energia de adsorção

indicou processos físicos (atração eletrostática) para Arg5@FeNi5Mn20 visto que não houve controle da força iônica, o que possibilita este processo ocorra normalmente.

4.9 Determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção

Os parâmetros termodinâmicos estão entre as características importantes envolvidas nos estudos de adsorção. Variações na Energia livre de Gibbs ($\Delta_{\text{Ads}}G^\circ$), entalpia ($\Delta_{\text{Ads}}H^\circ$) e entropia ($\Delta_{\text{Ads}}S^\circ$), foram calculados em diferentes temperaturas e concentrações. Os resultados para cálculo da energia livre de Gibbs ($\Delta_{\text{Ads}}G^\circ$) podem ser observados na Tabela 6. Observa-se que $\Delta_{\text{Ads}}G^\circ < 0$, indicando alta espontaneidade, sendo ligeiramente maior na temperatura mais elevada, possivelmente devido a agitação das moléculas do adsorvente, que possibilita a maior mobilidade aproximando de outros possíveis sítios de interação. A espontaneidade da adsorção de corante em argilas encontrada neste trabalho está de acordo com trabalhos previamente divulgados [2,29,30, 2]

As mudanças na energia relacionadas à entalpia, $\Delta_{\text{Ads}}H^\circ$, fornece informações sobre energia liberada exotérmica ($-\Delta_{\text{Ads}}H^\circ$) ou endotérmica ($+\Delta_{\text{Ads}}H^\circ$). A intensidade dos valores correspondentes a entalpia pode fornecer indícios sobre a força de ligação formada entre adsorvato e adsorvente. Valores compreendidos entre 4 a 40kJ mol⁻¹ sugerem uma adsorção física. Por outro lado, quando a energia dos processos de adsorção atinge 40-800kJ mol⁻¹, associa-se à ocorrência de eventos de natureza química [93,74]. Para a argila modificada, tem-se que a entalpia é negativa, ou seja, um processo exotérmico, com valor de -35,47kJ mol⁻¹. De acordo com Askim e colaboradores (2013) [94], as faixas de valores de entalpia situadas entre aproximadamente 5 a 20kJ mol⁻¹ e 40 a 200kJ mol⁻¹ são referentes a adsorções físicas e químicas respectivamente. Desse modo, a entalpia encontrada por nós está no limítrofe entre os dois modelos de adsorção, visto que não são precisos os valores de referência para entalpia, tornando tênue a linha da fisissorção e quimissorção, dessa forma quaisquer dos modelos poderiam satisfatoriamente ser utilizados para descrever esse processo.

A determinação da entropia ($\Delta_{\text{Ads}}S^\circ$), que diz respeito a organização e aleatoriedade das moléculas, obteve o valor -17,19 J K⁻¹mol⁻¹, sugerindo que a molécula de corante estava em um estado de maior conturbação em solução, e, ao ser adsorvido, passou para um estágio mais ordenado. Resultado semelhante encontrado para argila modificada com óxido de ferro para remoção do AM[34, 61]. O resultado pode evidenciar um sistema mais organizado para o corante adsorvido, como já mencionado por Roberts 1990 (FIGURA 11) [95].

Figura 11: Superfície recoberta em monocamada com um adsorvato orgânico, em diferentes ordenamentos [95].



Fonte: Roberts (1990)

Tabela 6: Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Azul de Metileno na argila Arg5@FeNi5Mn20

Adsorvente	Adsorvato	$\Delta_{\text{Ads}}H^\circ$	$\Delta_{\text{Ads}}S^\circ$	$\Delta_{\text{Ads}}G^\circ$		
Arg5@FeNi5Mn20	Azul de Metileno	-35,47	-17,19	298 K	308 K	318 K
				-30,38	-30,08	-30,03

*Unidades: kJ mol^{-1} $\Delta_{\text{Ads}}G^\circ$ e $\Delta_{\text{Ads}}H^\circ / \Delta_{\text{Ads}}S^\circ \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

5 Testes Cinéticos

5.1 Cinética de adsorção e modelos cinéticos

O estudo cinético para Arg5@FeNi5Mn20 com AM (300mgL^{-1}) pode ser observado na Fig. 12 (a). O tempo de contato variou de 7 a 1440 minutos com uma dose de 10 mg Arg@FeNi5Mn20, em pH 5,10, natural da solução, e temperatura ambiente $25\pm 2^\circ\text{C}$.

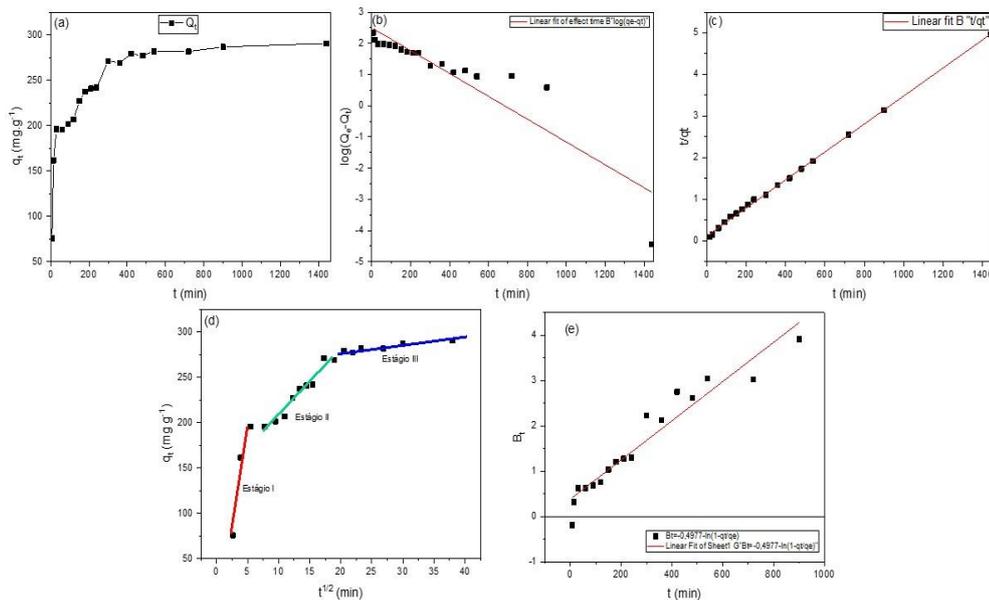
Nota-se que a adsorção inicial ocorre de forma muito rápida, sendo que apenas 15min cerca de 50% capacidade total de adsorção é atingido, neste período os sítios propícios a adsorção estão disponíveis e acessíveis, após este tempo, segue adsorvendo, de modo mais lento, até a saturação, etapa esta denominada de transferência de massa externa [2,96]

O corante azul de metileno nesta faixa de pH, está na sua forma protonada AM^+ [97] ou seja, com elevada carga positiva, (além de que o corante é catiônico e em solução dissocia) e a superfície da argila ter características negativa, então dessa forma, o início da reação tende a ser mais rápida. O equilíbrio começa a ser atingido por volta de 300min, apesar de não atingir

de forma instantânea como algumas montmorilonitas naturais [2], a Arg5@FeNi5Mn20 apresentou uma boa eficiência na remoção do AM da solução.

As argilas modificadas podem corroborar para a exposição dos os sítios ativos, e facilitar na adsorção do corante AM, o par de elétrons não ligados do nitrogênio e do enxofre [85] são promissores para interações e ligações, entretanto, na literatura são citados diversos mecanismos que regem adsorvente-adsorvato, como por exemplo, difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente, adsorção superficial, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e troca iônica [87]. Com o intuito de fornecer uma compreensão do mecanismo neste trabalho, foram aplicados os modelos cinéticos de Pseudoprimeira-ordem, Pseudossegunda-ordem, Weber-Morris (difusão intrapartícula) e modelo de Boyd os gráficos podem ser observados na Figura 12 e os parâmetros estão representados na Tabela 7.

Figura 12: (a) Efeito do tempo de contato da Arg5@FeNi5Mn20 com o AM; (b) modelo cinético linear PFO; (c) modelo cinético linear PSO; (d) modelo cinético Weber-Morris; (e) Modelo cinético de Boyd.



Os dados experimentais melhores ajustados foram expressos pela comparação do coeficiente de determinação (R^2) e por meio da raiz quadrada do erro médio (RMSE). Os parâmetros estatísticos, incluindo os gráficos e dados, foram calculados utilizando o software OriginPro 2018. De acordo com a Tabela 7, os resultados de pseudoprimeira-ordem (PFO), foi o que apresentou o menor $R^2=0,822$ e um valor de q_{\max} mais distante do experimental, ou seja, a cinética de adsorção do AM na argila modificada não é de primeira ordem.

O modelo cinético pseudossegunda-ordem (PSO) apresentou melhores ajustes quando comparado ao pseudoprimeira-ordem, sugerindo uma interação química com $R^2 = 0,999$ e q_{\max} de $296,74 \text{ mg g}^{-1}$, valor próximo da capacidade máxima obtida na Tabela 1 pagina 52 para Arg5@FeNi5Mn20, que foi de $290,4 \text{ mg g}^{-1}$, estando então coerente dos resultados experimentais[88,7]. Além disso, pode-se calcular a taxa de sorção ($h=k_2q_e^2$) que indicou $8,54 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$. Na literatura, estudos semelhantes são encontrados para adsorção de azul de metileno montmorilonita/bentonita modificada com óxido de ferro [34,89]. Desse modo, este modelo cinético, sugere que há dois processos de adsorção ocorrendo de modo paralelo ou simultâneo, de modo que um ocorra rapidamente e outro mais lento alcançando o equilíbrio [48].

O modelo de Weber-Morris, difusão intrapartícula Figura 12 (d), pode ser plotada por estágios [48], neste caso, três retas, cada uma compreendendo uma etapa da adsorção. Este modelo sugere que existam três etapas no processo adsorção, a primeira, uma adsorção instantânea, segunda, difusão intrapartícula - adsorção gradual, e a última etapa, equilíbrio final, onde o soluto se move lentamente ocupando os microporos [98]. Na Fig.10(d), observa-se que a adsorção do corante AM na Arg5@FeNi5Mn20, reflete em um gráfico que abrange os 3 estágios característicos do modelo, corrobora para que esteja envolvido mais de um processo adsorvivo (pseudossegunda-ordem), entretanto, $C_i = -21,07$ do estágio I é diferente de zero, e a reta não passa pela origem, o que caracteriza que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante, outros mecanismos na transferência de massa devem atuar simultaneamente no processo de adsorção [99]. Nota-se também que o valor da constante C (refere a espessura da camada limite) aumenta com o passar do tempo, isto implica que o efeito da camada é maior nos estágios finais e o inverso é notado para k_{id} , a camada de difusão intrapartícula diminui seu efeito com o passar do tempo[99].

Tabela 7: Parâmetros cinéticos de adsorção calculados por análise de regressão linear dos modelos cinéticos (**continua**).

Modelo cinético	Parâmetros	Arg5@FeNi5Mn20
Pseudoprimeira-ordem $\log(q_e - qt) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$	k_1 (min^{-1})	$8,4 \times 10^{-3}$
	q_e (mg g^{-1})	313,08
	R^2	0,822
	RMSE (mg g^{-1})	5,34
Pseudossegunda-ordem $\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$9,7 \times 10^{-5}$
	q_e (mg g^{-1})	296,74
	h ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	8,54
	R^2	0,999

		RMSE (mg g ⁻¹)	1,49
Difusão intrapartícula	Estágio I	K _{id} (mg g min ^{-1/2})	41,35
		C _i (mg g ⁻¹)	-21,07
		R ²	0,901
	Estágio II	K _{id} (mg g min ^{-1/2})	7,3427
		C _i (mg g ⁻¹)	134,34
		R ²	0,9550
	Estágio III	K _{id} (mg g min ^{-1/2})	0,7282
		C _i (mg g ⁻¹)	263,21
		R ²	0,9010
Modelo de Boyd	Inclinação	0,0043	
	Intercepto	-0,3784	
	R ²	0,92708	

*RMSE – Raiz quadrada do erro médio

Os dados cinéticos experimentais foram aplicados também para o modelo de Boyd, este modelo consegue prever quem limita a adsorção e verificou-se que houve ajuste razoável com R²=0,92700, ou seja, apresentou linearidade mas não passou pela origem, corroborando com os resultados do modelo cinético de Weber-Morris, a difusão intrapartícula não é a etapa limitante. A reta gerada por meio dos dados experimentais não passou pela origem Figura 12 (e), isto indica que transporte externo (transferência de massa) governa o processo adsorptivo.

6 Teste de Adsorção/Degradação com Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20

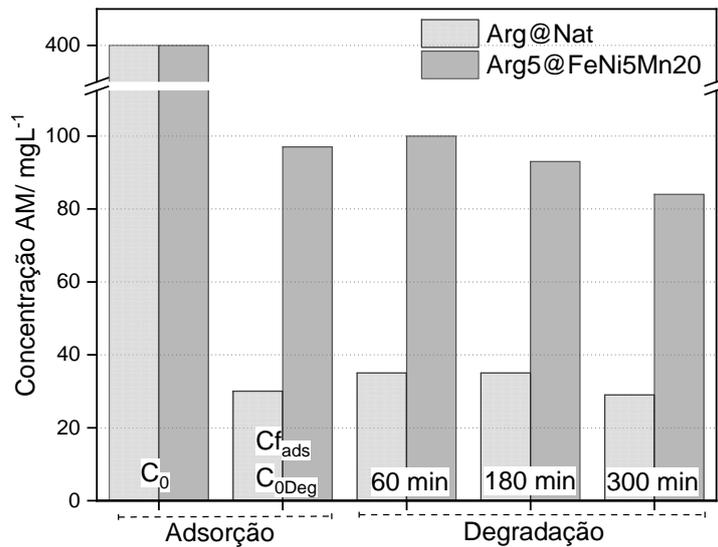
A degradação foi avaliada para poder utilizar um mesmo material para ambos processos, adsorptivos e oxidativos. Dois fatores motivaram a avaliação das propriedades catalíticas da argila modificada:

- (i) na concentração de 400mgL⁻¹, uma quantidade remanescente de AM permanece na solução após as 24h de contato;
- (ii) uma vez que a argila tivesse saturado a superfície em processos de adsorção, a degradação poderia seguir-se ao método de transferência de fase.

Os resultados dos testes de degradação utilizando Arg@Nat e Arg5@FeNi5Mn20 são mostrados no gráfico apresentado da Figura 13, onde C_o é a concentração inicial de AM e C_{fads}

é a concentração final do AM remanescente na solução, após o tempo de 24h para adsorção, e 60min, 180min e 300min após contato com peróxido de hidrogênio.

Figura13: Dados obtidos por meio do processo de adsorção seguido de adição de H₂O₂ 50%

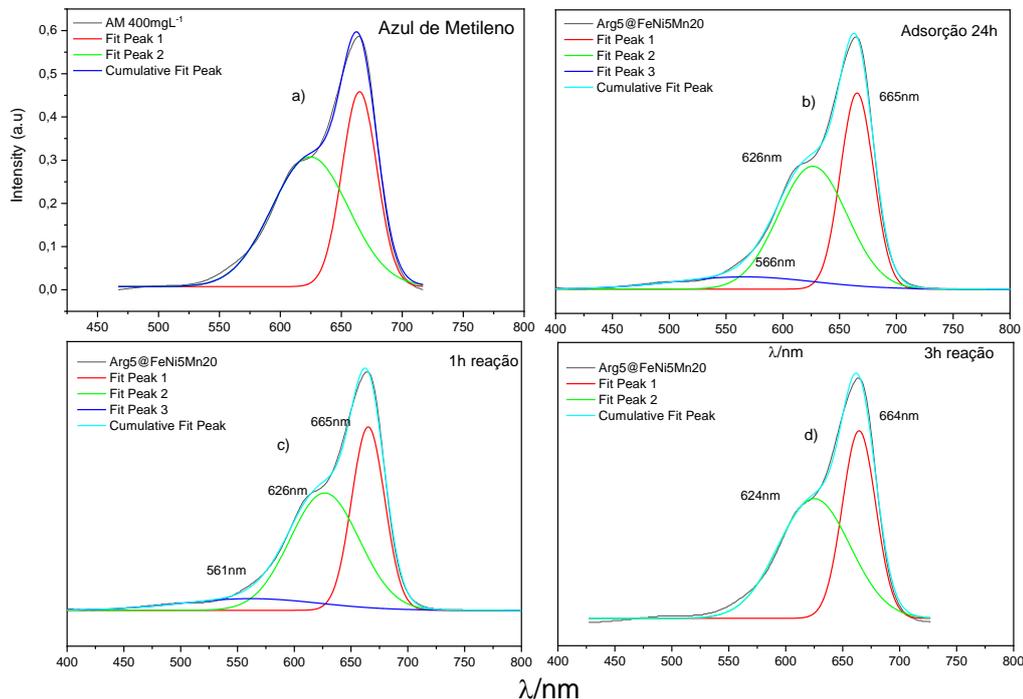


Inicialmente, como mostrado pelos resultados da Figura 13, a solução de AM (400mgL⁻¹), foi mantida em contato com o material sintetizado/natural. Após 24horas de contato, foram retiradas alíquotas e monitoradas em toda a região do visível. Nota-se que para Arg@Nat, a adição do H₂O₂ não resultou em alteração significativa nas características de pigmentação no sistema, o que sugere uma baixa capacidade de formação de espécies oxidantes, como radicais hidroxila, hidroperoxila ou outras espécies reativas de oxigênio com potencial de redução suficiente para provocar a degradação do restante da molécula orgânica presente em solução. Possivelmente, devido ao não aparecimento de novos sinais na região visível do espectro, as argilas também não realizam a adsorção reativa [85], validado também pela manutenção da cor e não clarificação do sistema.

Para Arg5@FeNi5Mn20, esperava-se que houvesse uma atividade relativamente maior quando comparada a Arg@Nat, devido a presença de óxidos mistos polimetálicos conhecidos pela atividade catalítica [85] na superfície da argila. Entretanto, por se tratar de uma reação catalisada por argila modificada, com ferro presente na superfície, pode ocorrer uma saturação dos sítios, onde o peróxido de hidrogênio não tem acesso, ou até mesmo impedimento estérico devido ao processo de adsorção.

Fez-se a investigação para compreender como a molécula do AM está em solução após 24h de contato caracterizando equilíbrio adsorção para Arg5@FeNi5Mn20. Em seguida realizou-se novamente a leitura, na presença do oxidante, pode ser observada na Figura 14, nos tempos de 1h e 3h reação.

Figura 14: Deconvolução das bandas do UV-Vis para Arg5@FeNi5Mn20 após processo adsorção e degradação. (a) Deconvolução solução contendo AM 400mgL⁻¹ (b) Leitura UV-Vis após contato material e AM por 24h – adsorção (c) UV-Vis após 1h de adição de H₂O₂ (d) UV-Vis após 3h de adição de H₂O₂.



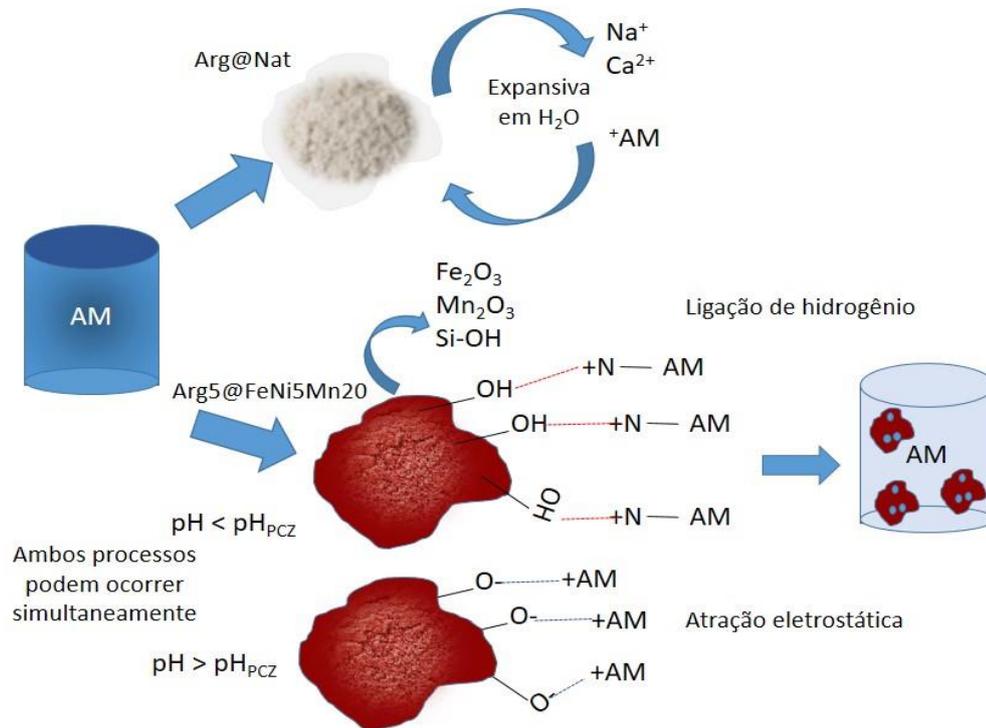
Observa-se que após as 24h de interação do adsorvente - adsorvato, ocorre aparecimento de uma banda referente ao comprimento de onda de 566nm. Essa banda característica representa a pequena porção de espécie agregada do azul de metileno (AM⁺)_n com baixa concentração, na superfície da argila. A Arg5@FeNi5Mn20 alterou suas características lamelares após processo de calcinação. Bandas características do azul de metileno carregado positivamente, monômeros

(AM⁺) estão presentes em maior concentração [100]. Após contato com o peróxido de hidrogênio, esta banda desaparece, possivelmente devido reações oxidativas ocorrendo na presença dos metais, mas sem formação de intermediários. Para a Arg@Nat, houve a formação de espécie agregada (intermediário) após a inserção do peróxido de hidrogênio, possivelmente ocorre formação de intermediário, que logo em seguida, após 3h desaparece da região.

7 Possível mecanismo de adsorção

De acordo com as investigações de caracterização do material e experimentais, procurou-se compreender a adsorção na argila modificada Arg5@FeNi5Mn20. De acordo com o pH da solução em comparação com os resultados do cálculo do pH_{pcz} , para valores próximos a $5,15 \pm 0,5$ tem-se que a superfície da argila é levemente negativa. Nessa situação, parâmetros eletrostáticos não devem ser as forças únicas que dominam o sistema, mas outras interações, de natureza diferente, como por exemplo, formação de ligações de hidrogênio entre nitrogênio do AM e a superfície da argila devem também ser verificadas no meio [101,74]. O azul de metileno, em solução, apresenta AM⁰ em $pH < 3$. À medida que o pH é gradualmente aumentado, espécies de AM eletricamente neutras vão diminuindo sua concentração, sendo complementadas pela formação de cátions AM⁺ quando o pH do meio reacional está entre 3 e 6. Nesse sentido, tem-se então AM⁺ em $pH > 6$ [102, 103]. Assumindo-se que a superfície da argila modificada é composta por Si-OH, Fe₂O₃ e Mn₂O₃ confirmado pelas análises DRX e MEV-EDS, sugere-se o seguinte mecanismo:

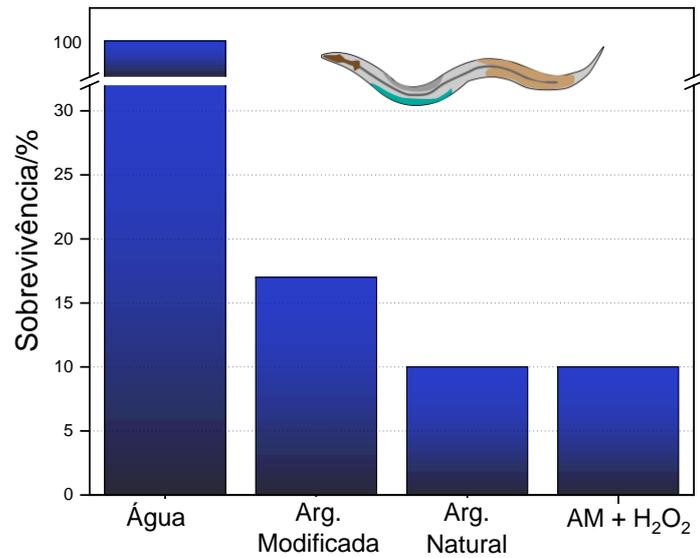
Figura 15: Proposta de mecanismo de interação entre as espécies de argila natural e modificada.



8 Teste de citotoxicidade

O teste de citotoxicidade foi realizado com a finalidade de prever, uma vez a coloração dentro dos limites, os produtos de adsorção, caso houvessem, poderiam interferir na biota. Ainda nesse contexto, também foram investigados os efeitos da adição de oxidante como estratégia de diminuição de potencial toxicidade das moléculas. Na Figura 16 são mostrados alguns resultados dos testes com os nematóides. Vale reforçar que os experimentos tiveram identificação não formal das amostras e foram conduzidos na forma de duplo-cego.

Figura 16: Resultados obtidos para taxa de sobrevivência dos nematóides.



De acordo com os resultados obtidos (Figura 16), pode-se compreender que o azul de metileno não adsorvido, remanescente ao processo, não se apresentou como molécula muito danosa aos vermes, cujas taxas de sobrevivência quando expostos a essa solução alcançaram valores superiores a 90% para as argilas modificada e natural. Os resultados apontam ainda que o principal fator de toxicidade aos parasitas foi o peróxido de hidrogênio. Ensaio conduzidos com o lixiviado das argilas em água também indicam que a existência dos elementos metálicos, Fe, Ni e Mn, não acarretou em nenhum dano prévio a população de nematóides. As maiores mortalidades observadas foram causadas pela adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 50%). Para verificar a contribuição dessa espécie oxidante para a letalidade da amostra, foi realizado um ensaio para verificação da dose letal (dados não mostrados). Os resultados obtidos mostraram que concentrações tão baixas quanto 35 mgL⁻¹ de peróxido de hidrogênio eram suficientes para iniciar o efeito letal. Apesar do oxidante, muito embora a atividade catalítica para os materiais tenha se mostrado irrisória, é considerável destacar que o processo oxidativo posterior a saturação acarreta em um aumento nos índices de sobrevivência dos nematóides.

Estudos continuam sendo conduzidos pelo grupo de pesquisa, com objetivo de otimizar o processo oxidativo por meio da adição de cocatalisadores e promotores compatíveis com a viabilidade animal.

9 CONCLUSÃO

A síntese de novos materiais contendo metais Fe, Ni e Mn intercalados na argila foram satisfatórias. A utilização da otimização de multivariáveis indicou que o parâmetro referente a intercalação dos íons totais por grama de argila interfere de modo sinérgico a adsorção. A porcentagem de substituição de Ni^{2+} é o parâmetro que menos interfere de modo isolado ao sistema de remoção. Apesar do ajuste na $R^2 = 0,5468$ (modelo quadrático superfície resposta), os resultados apontados principalmente em relação ao Ni^{2+} estão de acordo com a literatura, em que mostram baixa inserção na estrutura mesmo em concentrações maiores. Desse modo, as superfícies de respostas indicam que materiais com diferentes proporções nas % substituição, sejam mais eficientes para gerar melhores respostas adsorptivas.

Os difratogramas indicaram que a intercalação foi realizada, entretanto surgiram pilares que modificaram o distanciamento basal d_{001} , ou seja, uma desordem na estrutura cristalina na argila foi notada, denominando de argila delaminada/esfoliada. Diferentemente da literatura, a argila modificada, apresentou estrutura ordenada de curto alcance assim como uma desordem (delaminada/esfoliada) após a calcinação. A análise química e microscopia eletrônica de varredura com EDS evidenciaram a inserção dos metais na estrutura da argila. A análise de infravermelho, indicaram as principais bandas características de argilas montmorilonitas e bentonitas estruturalmente composta por Si-OH. Para Arg5@FeNi5Mn20 observou-se uma leve modificação na banda referente a ligações H-O-H com diminuição na intensidade, indicando a substituição dos cátions interlamelares por metais inseridos.

Estudos isotérmicos indicaram que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamadas, visto que, o modelo Langmuir foi o melhor ajuste. Os estudos cinéticos, apontaram uma adsorção rápida no início da reação, seguido por etapas mais lentas até no equilíbrio. O modelo cinético de melhor ajuste foi pseudosegunda ordem (PSO) como melhor ajuste, ou seja, duas interações adsorvente-adsorvato estão ocorrendo de modo simultâneo ou em etapas.

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados para argila modificada, e os dados indicaram que a reação ocorre de espontaneamente ($\Delta G < 0$) em todas as temperaturas. A entropia, apresentou sinal negativo, ou seja, torna-se mais organizados quando adsorvem na argila, do que no meio aquosos. A entalpia, indicou processos adsorptivos característicos de fisissorção, com magnitude próxima ao limite com quimissorção.

Os testes preliminares com peróxido de hidrogênio, mostraram uma leve tendência de degradação para a argila modificada. O intuito era verificar se após a adsorção, os metais de

característica conhecida por realizar processos de degradação iriam atuar para degradação do corante remanescente na solução, conhecido como processo de Fenton Heterogêneo. Estudos futuros, serão realizados para otimização dos parâmetros operacionais para potencializar sua aplicabilidade para degradação.

E por fim, o teste realizado com nematoides, indicando que após processo adsorptivo, nenhum dano prévio em água foi notado na população de nematoide. O maior dano causado foi após a inserção do peróxido de hidrogênio, entretanto, após processo oxidativo posterior a saturação indica aumento nos índices sobrevivência.

Desse modo, tem-se que as argilas, são materiais com grande perspectiva de aplicabilidade em processos adsorptivos e/ou degradativos. As modificações estruturais que são possíveis de realizar entre suas lamelas e até mesmo superficiais são amplas. Nosso estudo permitiu uma elucidação prévia, mesmo que especulativo, dos efeitos da inserção dos metais simultâneos na estrutura da argila. Amplia-se sua aplicabilidade para processos adsorptivos seguidos de degradação abrindo um leque de possibilidades de estudos futuros.

10 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Aos alunos de iniciação científica.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. 280 (2011) 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [2] M. Loutfi, R. Mariouch. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Today: Proceedings*. 72 (2023) 3638–3643. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.412>.
- [3] Org. M.V.B. Zanoni, H. Yamanaka. *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1 ed. Sao Paulo: Cultura Academica, 2016.
- [4] S.He, J. Sun, X. Jin. *et al.* Adsorption enhancement of Congo red dye from wastewater based on edamame shell originated activated carbon by the cations: Experimental and

theoretical studies. *Diamond & Related Materials*.136 (2023) 109930. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109930>

[5] S. Sudan, A. Khajuria, J. Kaushal. Adsorption potential of pristine biochar synthesized from rice husk waste for the removal of Eriochrome black azo dye. *Materials Today: Proceedings* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.258>.

[6] Y.Ji, F. Xu, W. Wei. *et al.* Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI zeolite. *Journal of Solid State Chemistry*. 295 (2021) 121917. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121917>.

[7] A.H. Jawad, S.E.M. Saber, A.S. Abdulhameed *et al.* Characterization and applicability of the natural Iraqi bentonite clay for toxic cationic dye removal: Adsorption kinetic and isotherm study. *Journal of King Saud University – Science*. 35 (2023) 102630. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102630>.

[8] M.A. Kausor, S.S. Gupta, K.G. Bhattacharya, D. Chakraborty. Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art. *Inorganic Chemistry Communications*. 143 (2022) 109686. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109686>.

[9] R. Mahboub, Y. Mouzdahir *et al.* Characterization of a delaminated clay and pillared clays by adsorption of probe molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 280 (2006) 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.036>.

[10] M.L. Occelli. Surface properties and cracking activity of delaminated clay catalysis. *Catalysis Today*. 2 (1988) 339-355. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)85014-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)85014-4).

[11] D. Cortés-Murillo, C. Blanco-Jimenez, C.E, Daza. Clay exfoliation method as a route to obtain mesoporous catalysts for CO₂ methanation. *MethodsX*, v. 10 p. 101955, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101955>.

[12] P. Yuan, F. Annabi-Bergaya; Q. Tao. *et al.* A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 324 (2008) 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076>.

[13] S.L.C. Ferreira, V.A., Lemos, V.S., Carvalho, E.G.P. Silva *et al.* Multivariate optimization techniques in analytical chemistry – an overview. *Microchemical Journal*, 140 (2018) 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.002>.

[14] R.M, Cornell; U. Schwertman. *The iron oxides: Structure, Properties Reactions, Occurrences and Users*. Ed. Wiley-VCH, 2003.

[15] H. Gao, B.X. Zhao, J.C. Luo *et al.* Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study. *Microporous and Mesoporous Materials*. 196, (2014) 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.014>.

- [16] T. Mundrinic, MUDRINIC, T. et al. Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol. *Electrochimica Acta*. 144 (2014) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.115>.
- [17] M. Chauhan, V.K. Saini, S. Suthar. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay. *Journal of Porous Materials*, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>.
- [18] C.A. Nunes, M.P. Freitas, *et al.*; Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012). <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>
- [19] C.A. Nunes, M.P. Freitas, *et al.* Chemoface v1,64. <https://www.ufla.br/chemoface/>. Acesso 2018.
- [20] F. Tomul. Effect of ultrasound on the structural and textural properties of copper-impregnated cerium-modified zirconium-pillared bentonite. *Applied Surface Science*, 258 (2011) 1836–1848. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.056>.
- [21] F. Tomul. The effect of ultrasonic treatment on iron–chromium pillared bentonite synthesis and catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Applied Clay Science*.120 (2016) 121–13. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.007>.
- [22] W. M.S. Borges, A.C.C. Arantes, G.M.M. Castro *et al.* Production, characterization and evaluation of the adsorptive potential of activated carbon briquette shaped. *Revista Matéria*, 21, (2016) 930 – 942. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160004.0086>.
- [23] C.A.Nunes, M.C. Guerreiro. “Estimation of Surface Area and Pore Volume of Activated Carbons by Methylene Blue and Iodine Numbers”. *Química Nova*. 34. (2011) 472–476. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300020>.
- [24] R.F. Resende. Aplicação de bentonitas como potenciais adsorventes no tratamento de rejeitos de mineração : Remoção de um reagente coletor. TESE (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.
- [25] A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.124, p. 854–862, 2019. <https://10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197>
- [26] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da’Ana. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 393(2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [27] M. Toor, B.Jin. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, v.187, p. 79–88, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>.

- [28] M.M. Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari. *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020). *Science of the Total Environment*. 812 (2022) 1334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>.
- [29] H. Desai, A. Kannan, G.S.K. Reddy. Sustainable and rapid pillared clay synthesis with applications in removal of anionic and cationic dyes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 352 (2023) 112488.
- [30] Z. Bingul. Determination of affecting parameters on removal of methylene blue dyestuff from aqueous solutions using natural clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*. 1250 (2022) 131729. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131729>.
- [31] H. Rezaei, M. Haghshenasfard, A. Moheb. Optimization of dye adsorption using Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated with alginate beads by Taguchi method. *Adsorption Science and Tecnology*. 35 (2017) 55-71. <https://doi.org/10.1177/0263617416667508>.
- [32] L.T. Popoola. Characterization and adsorptive behaviour of snail shell-rice husk (SS-RH) calcined particles (CPs) towards cationic dye. *Heliyon*. 5 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01153>.
- [33] N. Ayawei, N. Ebelegi, ; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi. Journal of Chemistry* (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [34] L.Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek *et al.* Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*. 95 (2014) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.023>.
- [35] S.T. Nipa, N.R, Shefa, S. Parvin. *et al.* Adsorption of methylene blue on papaya bark fiber: Equilibrium, isotherm and kinetic perspectives. *Results in Engineering*. 17 (2023) 100857. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100857>.
- [36] WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*. 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [37] A. Benmessaoud, D. Nibou, E.H. Makatel, A. Samira. A Comparative Study of the Linear and Non-Linear Methods for Determination of the Optimum Equilibrium Isotherm for Adsorption of Pb²⁺ Ions onto Algerian Treated Clay. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 39 (2020) 153. <https://10.30492/ijcce.2019.35116>.
- [38] N. Tzabar, H. J. M. Ter Brake. Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. *Adsorption*. 22, (2016) 901–914. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9794-9>.
- [39] R. Sudha, K. Srinivasan, P. Premkumar. Removal of nickel(II) from aqueous solution using Citrus Limettioides peel and seed carbon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 117 (2015) 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.025>.

- [40] K. Thirumoorthy, S.K. Krishna. Removal of cationic and anionic dyes from aqueous phase by Ball clay – Manganese dioxide nanocomposites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103582.
- [41] M. Bayat, E. Salehi, M. Mahdih *Chromochloris zofingiensis* microalgae as a potential dye adsorbent: Adsorption thermo-kinetic, isothermal, and process optimization. *Algal Research*. 71 (2023) 103043,2023. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103043>.
- [42] S. Bansal, P.K. Pandey, S. Upadhaya. Methylene Blue Dye Removal from Wastewater Using *Ailanthus Excelsa* Roxb as Adsorbent. *Water Conservation Science and Engineering*. 6, (2021) 1-9. <https://doi.org/10.1007/s41101-020-00097-3>.
- [43] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tousadi *et al.* Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*.9 (2015) 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>.
- [44] E.C.Lima, A. Housseini-Bandegharai, J.C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 273 (2019) 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048> [Get rights and content](#).
- [45] J.P. Vareda. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*. 376 (2023) 121416. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121416>.
- [46] W.J. Weber, J.C. Morris Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 82 (1963) 31–59.
- [47] J.P.Chen, S. Wu, KAI-HAU, Chong. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*. 41 (2003) 1979–1986. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00197-0).
- [48] P.M.B Chagas, A.A. Caetano, M.A. Rossi *et al.* Chitosan-iron oxide hybrid composite: mechanism of hexavalent chromium removal by central composite design and theoretical calculations. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, (2019) 15973. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04545-z>.
- [49] S. Hunter, M. Maulik, C.Scerbak *et al.* *Caenorhabditis* Peneira: Um instrumento de baixa tecnologia e metodologia para classificação de pequenos organismos multicelulares. *J. Vis.* 137 (2018). <https://10.3791/58014>.
- [50] L.M. Sanches, V.A. Alvarez, R.P.Ollier. Acid-treated Bentonite as filler in the development of novel composite PVA hydrogels. *Journal Applied Polymer Science*. 136 (2019) 47663. <https://doi.org/10.1002/app.47663>.

- [51] F. Tomul, S. Balci. Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation. *Applied Clay Science*. 43 (2009) 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.006>.
- [52] M. Xia, Y.Jiang, L.Zhao *et al.* Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 356, p.1–9, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.014>.
- [53] F. Bertella, S.B.C. Pergher. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. *Microporous and Mesoporous Materials*. 201 (2015)116-123. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.013>.
- [54] J. Wu, B.Li, J. Liao *et al.* Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity*. 100 (2009) 914-920. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.06.024>
- [55] A.A.Maggio, M.E.R.Jalil, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, M.T.Baschini. Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*. 220 (2022) 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>.
- [56]D.C.Bezerra, P.C Fernandes, T.R.Silva *et al.*Síntese de Ferrita NiFe₂O₄ e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. Parte 1: Caracterização Estrutural por DRX e MEV dos Pós e dos Compósitos. *Polimeros*. 20 (2010) 389-394. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000053>.
- [57]Z. Meçabih. Characterization of pillared clay by SEM-EDX. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, v. 3, p.5107, 2016.
- [58] Z. Huang, Y. Li, W.Chen *et al.* Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*. 202 (2017) 266-276. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.028>.
- [59]M.Kozak, L. Domka. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 441-445. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.015>.
- [60]Y.Byun, C.Seo, T. Yunt *et al.* Prediction of Na- and Ca-montmorillonite contents and swelling properties of clay mixtures using Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 430 (2023) 116294. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116294>.
- [61]S.Ts Khankhasaeva, S.V.Badmaeva, M.V.Ukhinova. Adsorption of diclofenac onto Fe₂O₃-pillared montmorillonite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. 380 (2023) 121725. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121725>.
- [62] P.S.Nayak, B.K.Singh. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Materials Science*. 30, (2007) 235-238. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0042-5>.
- [63] K. Song, G. Sandí.Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. *Clays and Clay Minerals*. 49 (2001) 119–125. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490202>.

- [64] W. Xie, Z. Gao, W.P. Pan *et al.* Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.* 13,(2001) 2979–2990. <https://doi.org/10.1021/cm010305s>.
- [65] F.Q. Mariani, J.C.Villalba, F.J. Anaissi. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry.* 5, (2013) 249 .<http://10.17807/orbital.v5i4.508>
- [66] I. Bekri-Abbes, E. Srasra. Effect of mechanochemical treatment on structure and electrical properties of montmorillonite. *Journal of Alloys and Compounds*, 671 (2016)34-42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.048>.
- [67] B.T. Ribeiro, J.M.L. Lima, N. Curi *et al.* Cargas superficiais da fração de argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. *Química Nova*,34 (2011) 5-10. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000100002>
- [68] S. Mnasri, N. Hamdi, N. Frini-Srasra, E. Srasra. Acid–base properties of pillared interlayered clays with single and mixed Zr–Al oxide pillars prepared from Tunisian-interstratified illite–smectite. *Arabian Journal of Chemistry.* 10 (2017) 1175-1183. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.07.004>
- [69] H.Prado, T.A.B.Prado. Pedologia fácil: Aplicações em solos tropicais. *Pedologia Facil.* Acesso em 10/12/2022. Disponível em: <https://www.pedologiafacil.com.br/enquetes/enq64.php>.
- [70] T. Mekaru, G.Uehara. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, (1972) 296 – 300. <https://doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600020027x>
- [71] T. Mishra, P. Mohapatra, K.M. Parida. Syntesis, characterization and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction. 79 (2008) 279-285. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.030>.
- [72] J. Liu, Q. Chen, Y. Yang. *et al.* Coupled redox cycling of Fe and Mn in the environment: The complex interplay of solution species with Fe- and Mn-(oxyhydr)oxide crystallization and transformation, *Earth-Science Reviews.* 232 (2022) 104105. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104105>.
- [73] M.A.L.S.Rossi. Estudo dos efeitos de estratégias de manipulação química e estrutural em catalisadores heterogêneos aplicados à hidrogenação de CO₂ a metanol. 2020. TESE(Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2020.
- [74] H. Najafi, S. Farajfaed *et al.* A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processe. *Process Safety and Environmental Protection* 147 (2021)8-36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>.
- [75] H.J.Chae, In.S. Nam, S.W.Ham, S.B.Hong. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catalysis Today* 68 (2001) 31-40. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00320-0).

- [76] M.J.Pérez-Zurita, G.J. Pérez-Quintana *et al.* Synthesis of Al-PILC assisted by ultrasound: Reducing the intercalation time and the amount of synthesis water. *Clays and Clay Minerals*. 53 (2005) 528-535. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530509>
- [77] S.M. Ghnimi, N. Frini-Srasra. A comparison of single and mixed pillared clays for zinc and chromium cations removal. *Applied Clay Science*. 158 (2018) 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.019>.
- [78] K. Zhang, D. Huang, Y. Zhang *et al.* Natural mineral-derived Fe/Mn-BC as efficient peroxydisulfate activator for 2,4-dichlorophenol removal from wastewater: Performance and sustainable catalytic mechanism. *Journal of Environmental Management*. 335 (2023) 117540. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117540>.
- [79] L. Hurtado, R. Romero, A. Mendoza *et al.* Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu/FePILC under circumneutral pH conditions. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 373(2019) 162–170. <http://10.1016/j.jphotochem.2019.01.012>.
- [80] A.M. Georgescu, F. Nardou, V. Zichil *et al.* Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays *Applied Clay Science*. 152 (2018) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.031>.
- [81] M. Asgari, G. Vitale, U. Sundaraj. Synthesis and characterization of a novel nickel pillared–clay catalyst: In-situ carbon nanotube–clay hybrid nanofiller from Ni-PILC. *Applied Clay Science*. 205 (2021) 106064. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106064>.
- [82] C.A.P Almeida, N.A. Debacher, A.J, Downs *et al.* Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332 (2009)46-53. <http://10.1016/j.jcis.2008.12.012>
- [83] C.H. Giles, D.Smith, A. A. Huitson. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical , *Journal of Colloid and Interface Science*. 47 (1973) 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [84] M.M Orta, J. Martin, S. Medina-Carrasco *et al.* Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies *Applied Clay Science*. 173 (2019) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.015>.
- [85] F.G.E. Nogueira, J.H.Lopes, A.C.Silva *et al.* Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. *Applied Clay Science*. 43 (2009) 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.08.004>
- [86] A.A.Attia, B.S.Girgis, N.A.Fathy. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*. 76 (2008) 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.039>
- [87] A. Darmawan, K. Fuad, C.Azmiyawati. Synthesis of chromium pillared clay for adsorption of methylene blue. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 509 (2019). <http://10.1088/1757-899X/509/1/012003>

- [88] S. Bentahar, A. Dbik, M. EL. Khomri *et al.* Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development*. 6 (2018) 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>.
- [89] E. Ghohestani, F. Samari, S. Yousefinejad. An efficient removal of methylene blue and lead(II) from aqueous solutions by green synthesized iron oxide/pillared bentonite nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*. 287 (2022) 126266. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126266>.
- [90] Ching-Hsing, Yu, S.Q. Newton, M.A. Norman *et al.* Molecular dynamics simulations of the adsorption of methylene blue at clay mineral surfaces. *Clays and Clay Minerals*. 48 (2000)665-681. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480608>.
- [91] J. Ma, F. Yu, L. Zhou *et al.* Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012,) 5749–5760. <https://doi.org/10.1021/am301053m>.
- [92] A. Gil, F.C.C. Assis, S. Albeniz, S.A. Korilli. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.078>.
- [93] G. Crini, P.M. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer Science*. 33 (2008) 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- [94] J.R. Askim, M. Mahmoud, K.S. Suslick. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8649. <https://doi.org/10.1039/C3CS60179J>
- [95] G. Roberts. *Langmuir-Blodgett Films*. Ed.1. Springer New York, NY, 1990. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3716-2>.
- [96] Y. Dehamani, O.E. Khalki, H. Mezougane, S. Abouarnadasse. Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays. *Chemical Data Collections*. 33 (2021) 100674. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100674>.
- [97] R. Scotti, E.C. Lima, E.V. Benvenuti *et al.* Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: Propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. *Quimica Nova*. 29 (2006) 208-212. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200006>
- [98] F-C. Wu, R-L Tseng, R-S, Juang. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 153 (2009) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>.
- [99] O.R.S. Rocha, E. Nascimento, N.F. Campos. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Quimica Nova*. 35 (2012) 1369. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700016>

- [100] M.G. Neumann, F. Gessner, A.P.P.Cione *et al.* Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Química Nova, 2000.
- [101] Z.E.L. Kerdoudi, J. Bensalah, H. Helli *et al.* Investigation of the cationic dye methylene blue in the treatment of wastewater clay from Sidi-Kacem (Morocco): Kinetic and mathematical modelling of experimental data. Materials Today: Proceedings 72 (2023) 3550-3555. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.299>.
- [102] M. Xia, H. Liu, H. Wang, F. Sun. Impact of the interaction between hematite and halloysite on environmental fate of organic pollutants. Applied Clay Science. 209 (2021)106123. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106123>
- [103] R. Singh, T.S.Singh, J.O.Odiyo. *et al.* Evaluation of Methylene Blue Sorption onto Low-Cost Biosorbents: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. Journal of Chemistry. (2020) <https://doi.org/10.1155/2020/8318049>.

APÊNDICE A- MATERIAL SUPLEMENTAR

ARGILA MODIFICADA COM Fe, Ni e Mn: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES ADSORTIVOS/DEGRADATIVOS COM CORANTE CATIÔNICO

CLAY MODIFIED WITH Fe, Ni AND Mn: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTIVE/DEGRADATIVE TESTS WITH CATION DYE

Sales, A.L.R; Guimaraes, I. R.; Neto, J.L.

^{a,b,c} Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

^a aliceliberatoribeiro@gmail.com

^b iaraguimaraes@ufla.br

^c neto.jl@ufla.br

1S. Equação para estimar a Área superficial com Azul de metileno:

$$S_{AM} = 1000 \times S_{AM}^o \times q_{max}$$

Em que, S_{AM} é a área da Arg@Nat acessível do azul de metileno, S_{AM}^o é a área superficial do azul de metileno ($1,93\text{m}^2\text{mg}^{-1}$) e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno na Arg@Nat¹ [22, 23].

2S. Determinação da capacidade de troca iônica pelo método do índice de azul de metileno

A metodologia utilizada para determinação da capacidade troca catiônica foi realizada pelo método ASTM C837-09 [24]. Inicialmente cerca de 10g de argila foi seca em estufa a 100°C por período de 24h. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 2g adicionada em um bequer 600mL. Adicionou-se 300mL de água deionizada e manteve sob agitação até a solução estar totalmente homogênea. Fez-se o ajuste do pH da mistura, ($\text{pH}_{\text{exp}} = 10,16$), para manter intervalo 2,5 a 3,8; com ácido sulfúrico $0,05\text{molL}^{-1}$. Após dispersão, adicionou-se de 5 em 5mL, intervalo de tempo de 2 minutos, com auxílio de uma bureta, o azul de metileno $0,01\text{molL}^{-1}$. Quando aproximou do CTC, a adição começou ser feita de 1 mL em 1mL, no mesmo intervalo de tempo. O ponto final correto é quando aparece um leve círculo azul em torno da gota no papel de filtro quantitativo, esta alíquota foi retirada com auxílio de um bastão de vidro.

O cálculo da capacidade de troca catiônica foi realizada utilizando a equação 2S:

$$CTC = \frac{E \cdot V}{m_{esp}} 100 \tag{Eq.2S}$$

Onde: CTC: Capacidade de troca catiônica meq/100g
 E: miliequivalente de azul de metileno meq/mL
 V: volume gasto da solução de azul de metileno em mL
 m_{esp} : massa da espécie seco de argila utilizando no ensaio em g.

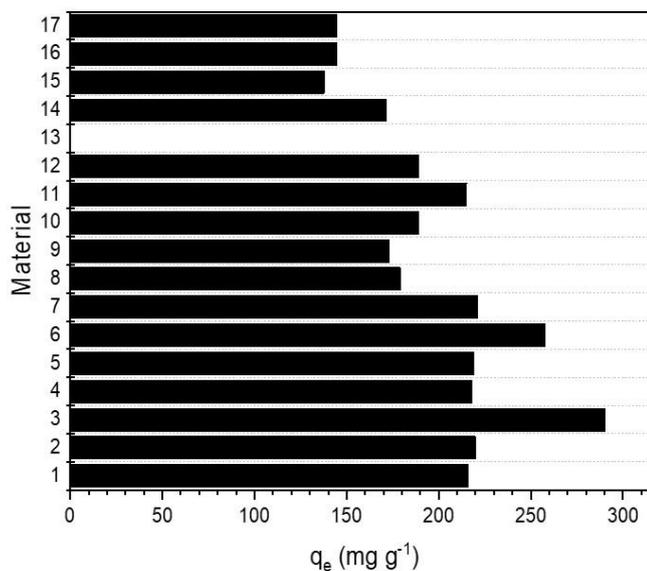
Figura 1S: Volume em mL para adsorção teste da mancha



Fonte: Do autor (2023)

Figura 2S: Resultados do teste adsorção de AM (300mgL⁻¹) para os todos materiais modificados.

Referência	Materiais
1	Arg5@FeNi5Mn5
2	Arg20@FeNi5Mn5
3	Arg5@FeNi5Mn20
4	Arg20@FeNi5Mn20
5	Arg5@FeNi20Mn5
6	Arg20@FeNi20Mn5
7	Arg5@FeNi20Mn20
8	Arg20@FeNi20Mn20
9	Arg12.5@FeMn12.5
10	Arg12.5@FeNi25Mn12
11	Arg12.5@FeNi12.5
12	Arg12.5@FeNi12.5Mn25
13	FeNi12Mn12
14	Arg25@FeNi12.5Mn12.5
15	Arg12.5@FeNi12.5Mn12.5
16	Arg12.5@FeNi12.5Mn12.5
17	Arg12.5@FeNi12.5Mn12.5



OBSERVAÇÃO: O material 13 não apresenta em sua composição a argila, desse modo no processo adsorptivo não gerou nenhum resultado.

Figura 3S: Gráficos resultante das equações lineares dos modelos isotérmicos adsorptivos a)Langmuir 25°C, a.1)35°C, a.2)45°C; Freundlich a 25°C (b), 35°C(b.1), 45°C (b.2); Isoterma de Sips 25°C(c),35°C(c.1) e 45°C(c.2); Isoterma de DR 25°C (d), 35°C (d.1) e 45°C (d.2).

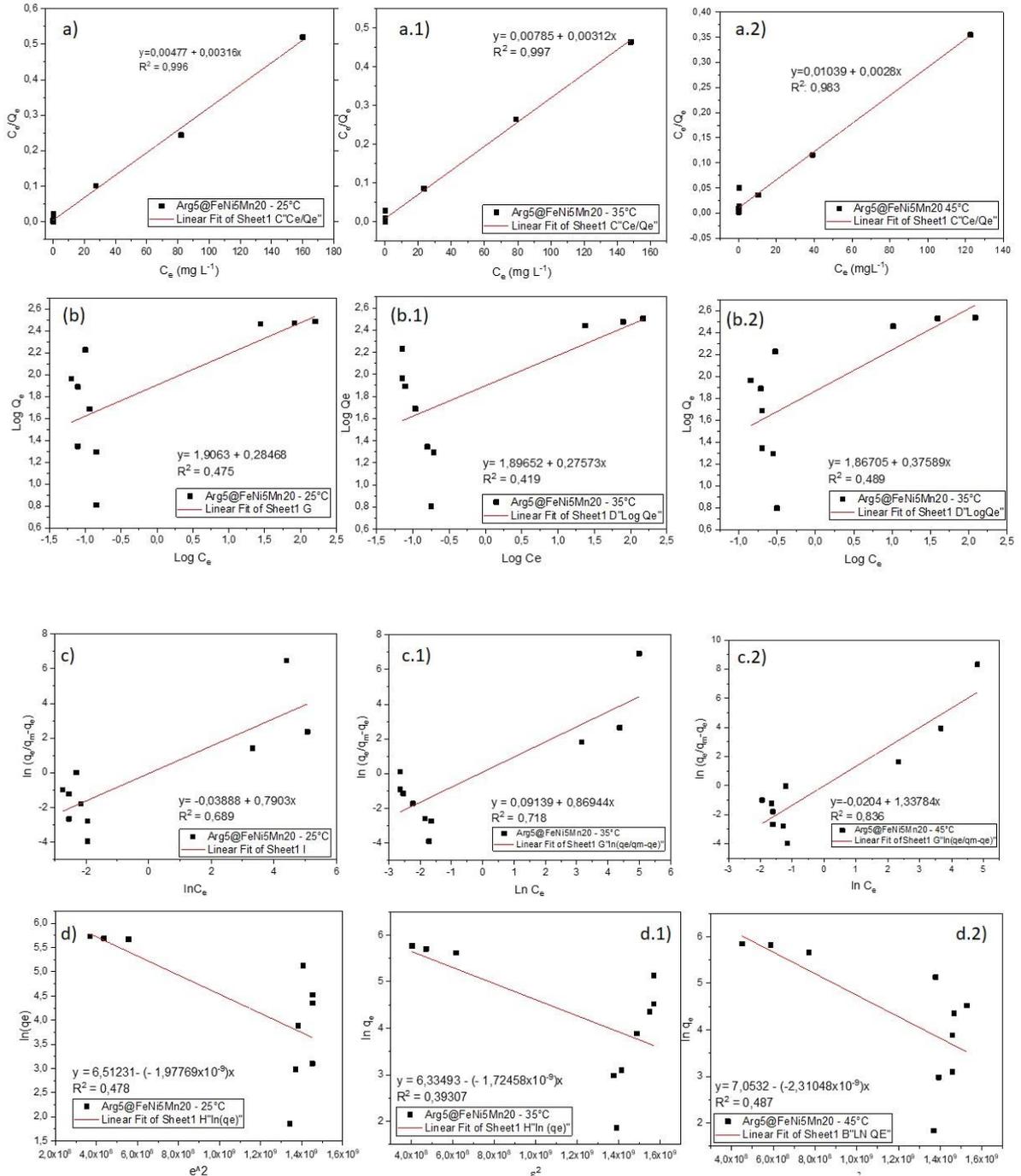


Figura 4S: Isoterma de DR para Arg5@FeNi5Mn20 a) 25°C baixas concentrações, a.1) 25°C altas concentrações; Na temperatura de 35°C b) Baixas concentrações e b.1) Altas concentrações. E 35°C, c) Baixas concentrações e c.1) Altas concentrações.

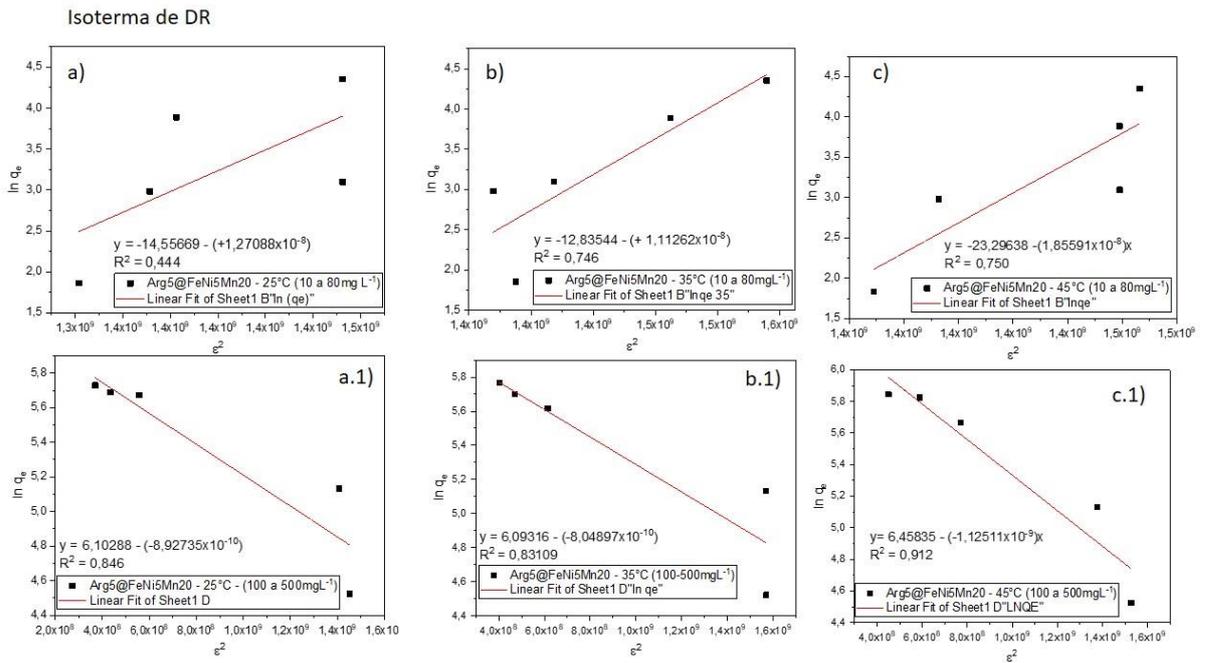


Figura 5S: Gráficos referentes modelos de isotermas para Arg@Nat (a)Langmuir (b)Freundlich (c)Sips (d) DR

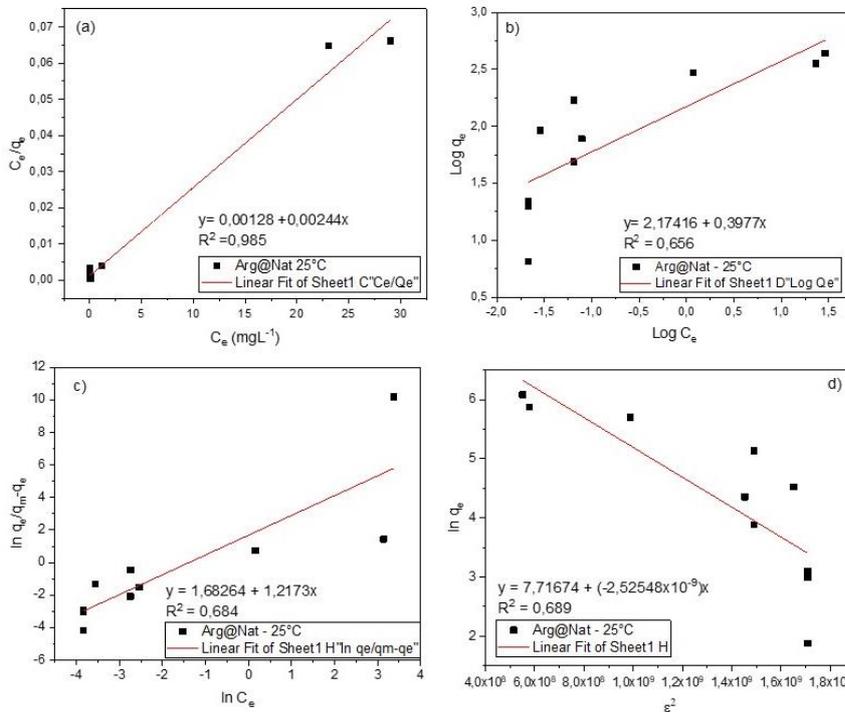
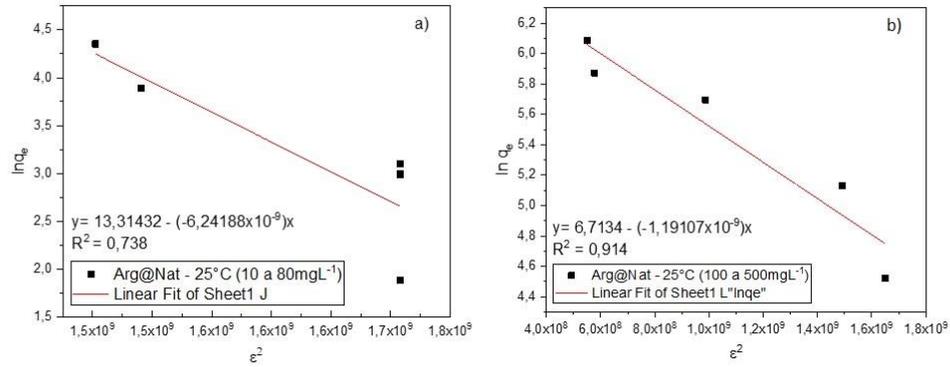


Figura 6S: Modelo isotérmico DR aplicados a Arg@Nat (a) Baixa concentração e (b)Alta concentração



Equação 2S: Determinação Erro associado [104].

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right|$$

Tabela 1S: Dados de R_L obtidos para definir o processo favorável de Langmuir Arg5@FeNi5Mn20.

Concentração inicial (mgL ⁻¹)	R _L 25°C	R _L 35°C	R _L 45°C	0 < R _L < 1 Favorável
10	0,1311	0,2010	0,2706	0 < R _L < 1
25	0,0569	0,0914	0,1292	0 < R _L < 1
35	0,0413	0,0671	0,0959	0 < R _L < 1
50	0,0293	0,0479	0,0691	0 < R _L < 1
80	0,0185	0,0305	0,0443	0 < R _L < 1
100	0,0149	0,0245	0,0358	0 < R _L < 1
200	0,0075	0,0124	0,0182	0 < R _L < 1
300	0,0050	0,0083	0,0122	0 < R _L < 1
400	0,0038	0,0063	0,0092	0 < R _L < 1
500	0,0030	0,0050	0,0074	0 < R _L < 1

Fonte: Do Autor