



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO EM ARGILA PLÁSTICA
“BALL CLAY”

DANIEL MACHADO OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

TERESINA

2021

DANIEL MACHADO OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO EM ARGILA PLÁSTICA
“*BALL CLAY*”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

TERESINA

2021

DANIEL MACHADO OLIVEIRA

ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO EM ARGILA PLÁSTICA
“BALL CLAY”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite (Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI-Teresina)

Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz
Instituto Federal do Piauí (IFPI-Teresina)

Prof^a. Dra. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues
Universidade de Brasília (UNB - Planaltina)

Prof. Dr. Rubens Silva Costa
Instituto Federal do Piauí (IFPI- Oeiras)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Oliveira , Daniel Machado
O48a Adsorção de corante azul de metileno em argila plástica 'Ball Clay' / Daniel
Machado Oliveira . - 2021.
73 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do
Piauí, Campus Teresina Central, 2021.
Orientador : Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite.
1. Adsorção . 2. Argilas plásticas. 3. Ball Clay. 4. Corantes. I.Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085

Para Antônio e Elizane, com amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelas bênçãos e por se fazer sempre presente em todos os momentos, renovando a cada dia minha fé e a confiança nos planos dEle.

Aos meus pais, Elizane e Antônio, por todo amor, esforço, conselhos e pelas palavras de incentivo que me instigam a buscar sempre mais.

Aos meus irmãos e amigos que me ajudaram a chegar até aqui com apoio incondicional.

Ao professor Dr. Rodolpho Carvalho Leite pelas orientações, amizade e paciência durante todos os processos de pesquisa.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, bem como a todo o corpo docente, pela oportunidade e os ensinamentos ao longo do curso.

À Universidade Federal do Piauí, particularmente ao professor Dr. Welter Cantanhêde da Silva e ao Me. Anderson Fernando Magalhães dos Santos, pela disposição em ajudar com os ensaios das amostras de argila.

À Universidade Federal do Paraná, em especial ao professor Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin e Caroline Mariano Ferreira, pela parceria nas análises para caracterização do material estudado.

À Universidade Federal de Goiás, em nome do professor Dr. Vinicius Ferraz Guimarães, pela contribuição com os indispensáveis estudos de microscopia eletrônica realizados.

A todos os não citados que, de forma direta ou indireta, contribuíram para realização desta pesquisa de Mestrado.

RESUMO

A presença de corantes sintéticos nas águas, a partir do seu despejo incorreto, além de gerar a mudança na cor, promove um retardamento no processo de fotossíntese, facilitando a formação de espumas na superfície. Isso reduz a taxa de transferência do oxigênio, provocando a morte de várias espécies de animais e vegetais. Diante disso, esta pesquisa se propôs a estudar o potencial de utilização da argila do tipo *ball clay*, oriunda do município de Oeiras-PI, como um material adsorvente do corante Azul de Metileno, analisando a influência do tratamento térmico, sobretudo a 200°C, do material argiloso no processo adsorptivo através da elaboração de modelos cinéticos, conforme estudos realizados por Rao e Kashifuddin (2012). Além disso, busca-se compreender a ação da interpolação de acetato de potássio na argila *ball clay* para fins de adsorção do corante a partir de procedimentos adotados por Gardolinski (2001) e Oliveira (2012). A argila estudada possui como principais constituintes mineralógicos a caulinita, o quartzo e a mica. A ativação térmica provocou mudança relacionadas à intensidade de alguns picos da caulinita. O corante interagiu com ambas as amostras (natural e intercalada) na interface sólido/líquido. Foram aplicados dois modelos cinéticos, sendo o modelo de Pseudosegunda o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando tempo mínimo de 90 minutos para atingir o equilíbrio. Os parâmetros térmicos mostraram reações espontâneas e endotérmicas para as amostras de argilas naturais, e não espontâneas e exotérmicas para as argilas intercaladas. Os melhores resultados de adsorção do azul de metileno aconteceram a uma temperatura de 80°C na argila natural tratada termicamente a 200°C, sendo um total de 2.191,700 mg/g. Em três ciclos, a mesma amostra apresentou eficiência de adsorção de 70,5% e de dessorção de 66,8%.

Palavras-chave: Adsorção. Argilas plásticas. *Ball Clay*. Corantes.

ABSTRACT

The presence of synthetic dyes in the waters, from their incorrect discharge, besides generating the change in color, promotes a delay in the process of photosynthesis, facilitating the formation of foams on the surface, which causes a reduction in the oxygen transfer rate, causing the death of several species of animals and plants. This research aimed to study the potential of using *ball clay* from the city of Oeiras-PI as an adsorbent material of the methylene blue dye, analyzing an impact of the heat treatment, especially at 200°C, of the clay material in the adsorptive process through the development of kinetic models according to studies carried out by Rao and Kashifuddin (2012). In addition, we seek to understand the action of potassium acetate interpolation in *ball clay* for the purposes of dye adsorption based on procedures adopted by Gardolinski (2001) and Oliveira (2012). The studied clay presented kaolinite, quartz and mica as the main mineralogical constituents. The thermal activation caused a change related to the intensity of some kaolinite peaks. The dye interacted with samples (natural and intercalated) at the solid/liquid interface. Were applied two kinetic models, the Pseudosecond model being the one that best adjusted to the experimental data, presenting the minimum time of 90 minutes to reach equilibrium. The thermal parameters have great spontaneous and endothermic reactions for natural clays, and not spontaneous and exothermic for interleaved clays. The best results of adsorption of methylene blue occurred at a temperature of 80°C in the natural clay heat treated at 200°C, with a total of 2,191,700 mg / g. In three cycles, the same sample showed adsorption efficiency of 70.5% and desorption of 66.8%.

Keywords: Adsorption. Plastic Clays. *Ball Clay*. Dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização de Oeiras.	14
Figura 2 - Estrutura do azul de metileno.	17
Figura 3 - Fluxograma das atividades.	29
Figura 4 - Argila sendo moída no moinho de bolas e manualmente para o processo de intercalação.	31
Figura 5 - Procedimento do ensaio de adsorção com variação do pH.	32
Figura 6 – Determinação do pH com uso do pHmetro de bancada.	33
Figura 7 - Procedimento do ensaio de adsorção com variação do tempo.	33
Figura 8 – Tubos falcon submetidos à agitação por uma mesa agitadora.	34
Figura 9 - Procedimento para determinação dos parâmetros térmicos.	34
Figura 10 - Procedimento do ensaio de dessorção.	35
Figura 11 - Curva granulométrica.	38
Figura 12 - Difratoograma de raios X das amostras de argila ball clay in natura, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.	40
Figura 13 - Ponto de carga zero (PCZ) das amostras: a) natural; b) tratada a 200°C; c) tratada a 400°C; d) tratada a 600°C; e) tratada a 800°C; f) tratada a 900°C; g) intercalada com acetato de potássio; h) intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.	43
Figura 14 - Análise Termogravimétrica das amostras de argila estudadas.	46
Figura 15 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de argila ball clay in natura, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.	52
Figura 16 – EDS das amostras de argila ball clay in natura, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.	53
Figura 17 - Espectro na região do visível para as amostras de argila ball clay natural, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C com variação de pH da solução.	55
Figura 18 - Modelos cinéticos de adsorção na remoção do corante MB de solução aquosa para argila ball clay natural, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C. Condições:	

Temperatura 25 ± 1 °C, 220,0 mg de amostra, pH = 6,0, variação do tempo de contato 5-120 min.	56
Figura 19 – Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$	58
Figura 20 – Eficiência dos processos de adsorção e dessorção do corante azul de metileno em argila ball clay tratada termicamente a 200°C. Condições: Temperatura 80°C, 100,0 mg de amostra, pH = 6,0, tempo de contato 180 min.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição granulométrica da massa argilosa in natura.	37
Tabela 2 - Composição química das amostras de <i>ball clay</i> do litoral paraibano.	39
Tabela 3 - Características químicas das argilas A (Oeiras-PI) e B (São Simão-SP).	39
Tabela 4 - Características químicas das argilas de Oeiras (PI).....	40
Tabela 5 - Resultado Potencial Zeta.	50
Tabela 6 - Parâmetro cinéticos para remoção do corante MB de solução aquosa para argila <i>ball clay</i> natural, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C. Condições: Temperatura 25±1 °C, 50,0 mg de amostra, pH = 6,0, variação do tempo de contato 5-120 min	57
Tabela 7 – Parâmetros Termodinâmico de adsorção de AM na amostras de argila estudadas. . Condições: 100,0 mg de amostra, pH = 6,0.....	58
Tabela 8 - parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul de metileno em argilas.....	59
Tabela 9 – Comparativo de adsorção de azul de metileno em argila.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IFPI	Instituto Federal do Piauí
g	Grama
Kg	Quilograma
Km	Quilômetro
Km ²	Quilômetro quadrados
m	Metro
NTC	Norma Técnica Colombiana
t	Tonelada
UFPI	Universidade Federal do Piauí
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Geral	12
1.1.2	Específicos.....	12
1.2	JUSTIFICATIVA	13
1.3	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	CORANTES ARTIFICIAIS	15
2.1.1	Azul de Metileno	17
2.1.2	Poluição por corantes	17
2.2	ADSORÇÃO	18
2.2.1	Adsorção por argilas.....	20
2.3	ARGILAS PLÁSTICAS (<i>BALL CLAY</i>).....	21
2.4	ESPECTROFOTOMETRIA COMO TÉCNICA ANALÍTICA	22
2.4.1	Lei de Lambert-Beer	23
2.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	24
2.5.1	Modelos cinéticos	25
2.5.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	25
2.5.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	26
3	METODOLOGIA	28
3.1	MATERIAIS	28
3.2	MÉTODOS	28
3.2.1	Secagem da amostra.....	29
3.2.2	Purificação da argila.....	29
3.2.3	Análise granulométrica.....	29
3.2.4	Análise química	29
3.2.5	Análise microestrutural.....	30
3.2.6	Análise por difração de raios x	30
3.2.7	Tratamento térmico	30
3.2.8	Processo de intercalação	30
3.2.9	Potencial zeta.....	31
3.2.10	Potencial de carga zero (PCZ)	31

3.2.11	Análise térmica	31
3.2.12	Ensaio de adsorção	32
3.2.12.1	Influência do pH na adsorção de AM por argila <i>ball clay</i>	32
3.2.12.2	Cinética de adsorção	33
3.2.12.3	Parâmetros térmicos da adsorção de AM em argila <i>ball clay</i>	34
3.2.13	Ensaio de dessorção	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	GRANULOMETRIA	37
4.2	FLORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	38
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	40
4.4	PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	42
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	46
4.6	POTENCIAL ZETA (ζ)	50
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)	51
4.8	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DE RAIOS X	53
4.9	ADSORÇÃO	54
4.9.1	Adsorção com variação de pH	54
4.9.2	Cinética de adsorção	56
4.10	Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção	57
4.11	ENSAIOS DE DESSORÇÃO	60
4.12	COMPARATIVO DE ADSORÇÃO COM OUTRAS ARGILAS	61
5	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Diante do desenvolvimento das atividades humanas, um dos maiores problemas que afetam o meio ambiente é a contaminação gerada por produtos químicos provenientes principalmente dos despejos residenciais e industriais. Estes acabam tendo como destino os corpos hídricos, provocando mudanças nas características físicas (AZZOLINI, 2002), químicas (SANTOS, 2018) e biológicas (FERNANDES, 2018) das águas, as quais interfere na sua qualidade, tornando-a imprópria para o consumo.

A água é um recurso natural fundamental para manutenção da vida, estando presente nos mais variados processos, como no abastecimento doméstico e industrial, na irrigação, geração de energia, diluição e transporte de despejos, portanto, deve estar presente no meio ambiente em qualidade apropriada e adequada para a utilização humana (PIRES *et al.*, 2015).

Dentre os principais efluentes industriais, temos os corantes, que contêm em sua composição metais potencialmente tóxicos e são amplamente utilizados no setor industrial para os mais diversos fins, por exemplo, os corantes azoicos, que sofrem redução através de micro-organismos da pele ou por enzimas específicas, liberando aminas aromáticas potencialmente carcinogênica (SANTOS, 2018; CHEN *et al.*, 2016).

A presença de corantes sintéticos nas águas, a partir do seu despejo incorreto, além de gerar a mudança na cor, dificulta a penetração da luz solar, promovendo um retardamento no processo de fotossíntese e facilitando a formação de espumas na superfície da água (KUNZ *et al.*, 2002). A espuma consequentemente reduz a taxa de transferência do oxigênio através da superfície e limita a capacidade de autodepuração da corrente, provocando a morte de várias espécies de animais e vegetais (OLIVEIRA, 2012; SILVA, 2008).

O tratamento de águas residuais contendo corantes é geralmente realizado com o uso de técnicas tradicionais, como a precipitação química e filtração, tratamento eletroquímico, oxidação ou a redução, troca iônica e evaporação (ANTUNES *et al.*, 2018). Entretanto, o uso desses métodos apresenta alguns inconvenientes, dentre eles o alto custo, a produção de poluentes secundários e a ineficiência na remoção de grande parte dos corantes existentes (HAMEED *et al.*, 2008). Com isso, a adsorção se apresenta como um método alternativo com características vantajosas, porque

possui baixo custo, alta eficiência, além de ser uma técnica relativamente simples, de fácil execução e é insensível às substâncias tóxicas (ALVES, 2013).

Em face deste panorama, há estudos voltados para a adsorção de corantes com os mais diversos materiais, a exemplo da aplicação do biopolímero quitosana (DOTTO, 2010), adsorventes oriundos de biomassa (OLIVEIRA *et al.*, 2018; GUPTA e SUHAS, 2009), o emprego de lignina composta de carbono (WANG *et al.*, 2018), a utilização de carvão ativado (LUCENA, 2014; NETHAJI e SIVASAMY, 2013; AL-OTHMAN *et al.*, 2012) e, principalmente, as pesquisas voltadas para a aplicação de argilas. Estas têm se mostrado uma opção viável, pois, comparadas a outros materiais, têm custo reduzido, são abundantes e amplamente distribuídas, o que as torna ainda mais interessantes do ponto de vista de sua aplicabilidade (CASTRO *et al.*, 2018; RODRIGUES FILHO, 2012).

Diante disso, esta pesquisa se propôs a fazer a caracterização química e física da argila do tipo *ball clay*, oriunda do município de Oeiras-PI, realizando modificações na sua estrutura e avaliou o seu potencial de utilização como adsorventes no processo de remoção de corante, especificamente o Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

- Investigar o potencial de utilização da argila plástica do tipo *ball clay* como adsorvente de corante Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) para tratamento de efluentes industriais.

1.1.2 Específicos

- Caracterizar a argila *ball clay* encontrada na região de Oeiras-PI;
- Observar o comportamento adsorptivo da argila plástica a partir da intercalação de acetato de potássio;
- Verificar a influência da ativação térmica da argila no processo de adsorção;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas de adsorção e verificar o ajuste dos modelos cinéticos para os corantes analisados;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- Estudar a capacidade adsorptiva e dessorptiva da argila *ball clay* após três ciclos;
- Comparar o potencial para adsorção de corante Azul de Metileno em argila *ball clay* com os outros tipos de argilas já estudados na literatura;

1.2 JUSTIFICATIVA

Este trabalho encontra respaldo na necessária preocupação ambiental, especialmente a partir do interesse de combater o potencial poluidor dos corantes artificiais. Eles são substâncias amplamente utilizadas no meio industrial e que, quando despejadas de forma incorreta, promovem o desequilíbrio dos ecossistemas, além de apresentar alto grau de toxicidade, sendo classificadas como materiais carcinogênicos.

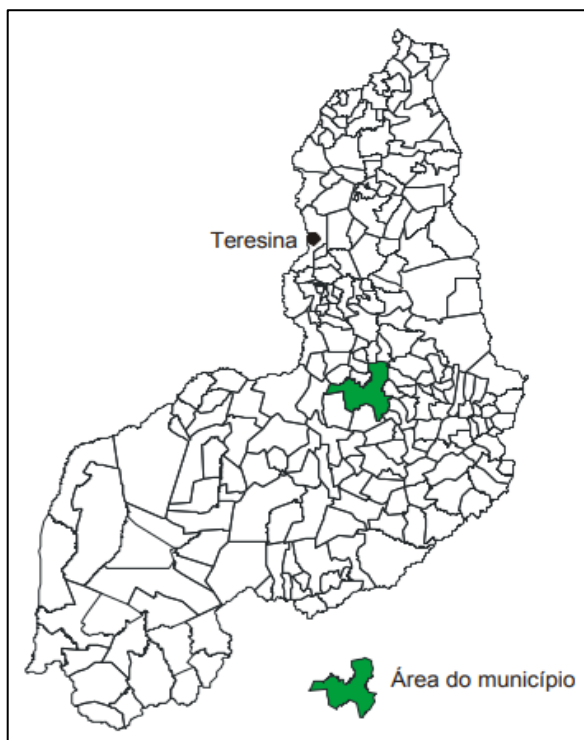
Esta pesquisa também objetiva estudar a aplicação de argilas do tipo *ball clay* no processo de adsorção, uma vez que este material tem sido pouco utilizado para esse fim, com poucos estudos a respeito. Todavia, esse tipo de argila pode vir a ser uma alternativa viável, acessível e eficiente, uma vez que pesquisas que utilizam outros tipos de argilas já apresentam resultados satisfatórios, como a utilização de argila montmorilonita para adsorção de corantes Laranja Indosol, Rhodamina B, Vermelho Congo e Azul Indosol (SILVA, 2014); argila esmectita para adsorção de Amarelo Reativo BF-4G (RODRIGUES FILHO, 2012); caulinita e bentonita como adsorventes para a remoção do corante Verde Malaquita (ALVES, 2013), entre outros.

1.3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

O município de Oeiras fica situado na microrregião de Picos (figura 1), compreendendo uma área irregular de 2.737 km² e dista cerca de 313 km de Teresina. A jazida onde foi realizada a coleta está localizada em Oeiras, na microrregião do Vale do Canindé, na comunidade Buriti do Rei.

Na região, a formação do solo se deu a partir da alteração de arenitos, laterito, conglomerado, folhelhos, siltitos e basalto, abrangem ainda solos álicos, litólicos e distróficos, de média textura, pouco desenvolvidos, rasos a muito rasos, fase pedregosa, associados a solos podzólicos vermelho-amarelos, textura média a argilosa, fase pedregosa e não pedregosa. Secundariamente, ocorrem areias quartzosas, que compreendem solos arenosos essencialmente quartzosos, profundos, drenados, desprovidos de minerais primários, de baixa fertilidade (JACOMINE *et al.*, 1986).

Figura 1 - Mapa de localização de Oeiras.



Fonte: SETDETUR (2005).

A partir de 1958, com os primeiros estudos realizados pela Mineração Geral do Nordeste, teve-se conhecimento das argilas plásticas de Oeiras, onde uma mineradora passou a deter os direitos de lavra da jazida localizada no distrito de Buriti do Rei em Oeiras. Posteriormente, após a jazida exaurida, foi descoberta a jazida Mocambinho, também no distrito de Buriti do Rei, com uma reserva de 417.648t (SETDETUR, 2005, MOTTA *et al.*, 2008).

No mencionado distrito, há duas minas de argilas plásticas, uma é a Mina Casa Nova (Grupo Brennand) e a Mina Mucambinho (Grupo ARMIL), distantes 2 quilômetros uma da outra e que fazem parte dos sedimentos da Bacia do Parnaíba, mais precisamente da Formação Pimenteiras, uma sequência de folhelhos, siltitos e argilitos, com intercalações de arenito no topo (MOTTA *et al.*, 1993; LUZ *et al.*, 2007).

A Mina de Casa Nova, onde foi coletado o material para o presente estudo, é caracterizada por um banco de argilito com 6 metros de espessura, de cores claras, finamente laminado. No topo, a camada é truncada por um horizonte laterítico com espessura de 2 m, ocorrendo percolação de soluções superficiais ricas em óxido de ferro, pelas fraturas, trazendo colorações indesejáveis para parte da argila (MOTTA *et al.*, 2008).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CORANTES ARTIFICIAIS

Em 1856, o químico inglês Willian Henry Perkin descobriu o primeiro corante sintético, dando início à produção de corantes sintéticos em grande escala. Atualmente, a maior parte dos corantes fabricados destina-se a indústria têxtil, em seguida vêm as indústrias de artesanatos de couro e de papel, indústrias alimentícias, cosméticos, tintas e plásticos (HUNGER, 2003; OLIVEIRA, 2012).

A fixação da molécula do corante com as fibras é feita comumente em uma solução aquosa, podendo envolver basicamente interações de quatro tipos: iônicas, covalentes, de Van der Waals e de hidrogênio (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Oliveira (2012) descreve como interações iônicas as tinturas que se baseiam em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos. Estes se encontram nas fibras e na carga iônica da molécula do corante ou vice-versa, por exemplo, a tintura da lã, seda e poliamida.

Ainda segundo Oliveira (2012), as interações covalentes, por sua vez, acontecem a partir da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra.

É entendido como interações de Van der Waals os tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, isso ocorre de modo que as moléculas do corante são fixadas sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formação de uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra (OLIVEIRA, 2012).

Nas interações de hidrogênio, as tinturas são provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. As interações encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas, como acetato de celulose, são exemplos dessa interação (OLIVEIRA, 2012).

Gupta e Suhas (2009) classificam os corantes a partir da sua estrutura química, por seu uso ou método de aplicação. São chamados de corantes ácidos os corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Durante a tintura, o corante

previamente neutralizado se liga à fibra por meio de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não protonada. As principais classes químicas destes corantes são: azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso.

Os Corantes Catiônicos apresentam grupos catiônicos. Ligam-se através de ligações iônicas com grupo de carga oposta presentes nas fibras, assim como os corantes ácidos. São empregados geralmente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade, em fibras naturais como o algodão. As principais classes químicas desses corantes são: acridina, cianina, oxazina, tiazina, triarilmetano, hemocianina e diazo-hemocianina.

Os Corantes Dispersos são compostos por uma classe de corantes insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão. No processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é precipitada lentamente na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Os corantes desta classe abrangem: antraquinona, metina, polimetina, nitro e nitroso.

Os Corantes de Enxofre são formados por compostos macromoleculares que geram pontes de polissulfeto, sendo estas são altamente insolúveis em água. Primeiramente, faz-se a pré-redução em banho de ditionito de sódio antes da aplicação, tornando-os solúveis, posteriormente são reoxidados sobre a fibra pelo contato com ar. São empregados em algodão e seda artificial. O principal corante dessa classe é o enxofre.

O grupo dos Corantes Diretos são compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals, e tem sua afinidade aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Geralmente, os corantes desta classe são: os compostos poliazo, juntamente com alguns estilbenos, ftalocianinas e oxazinas.

Os Corantes Reativos formam ligação covalente com a fibra, suas estruturas químicas são mais simples, com bandas absorção mais estreitas e os tingimentos são mais brilhantes, tornando-os vantajosos sobre corantes diretos. São utilizados em algodão e outros materiais celulósicos, mas também são usados para uma pequena extensão em lã e nylon. As principais classes desses corantes são: antraquinona, azo, estilbeno e ftalocianina.

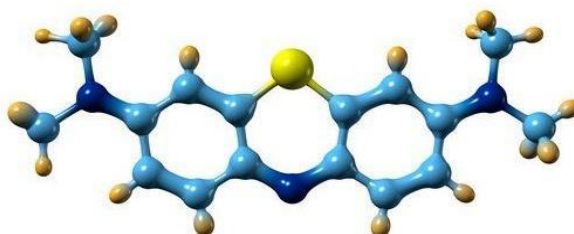
2.1.1 Azul de Metileno

Descoberto por Heinrich Caro em 1876, o corante azul de metileno (MB) inicialmente encontrou utilidade como corante bacteriológico e como indicador nos campos da biologia e da química. É um composto químico aromático heterocíclico, do tipo catiônico ou básico de número de classificação CI 52015 (Figura 2). Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}ClN_3S$ de massa molar $319,8 \text{ g.mol}^{-1}$, e sua forma hidratada é $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$ de massa molar $373,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

Rahmani, Zeynizadeh e Karami (2020) descrevem em seus estudos o azul de metileno como um corante catiônico tóxico e de difícil degradação devido à sua estabilidade à luz e às reações de oxidação.

O MB é o corante mais usado em testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa. Suas aplicações incluem utilização de indicador redox, a exemplo de tinturas temporárias de cabelo, tingimento de madeira, na indústria têxtil (tingimento de algodão e lã), na medicina entre outros (OLIVEIRA, 2012).

Figura 2 - Estrutura do azul de metileno.



Fonte: Oliveira, 2012.

2.1.2 Poluição por corantes

Por se tratar de uma substância altamente detectável a olho nu, a presença de corante sintético afeta diretamente a coloração do ambiente em que ele está inserido. Os efluentes provenientes principalmente das indústrias, nas quais há grande uso de corantes sintéticos, quando não tratados adequadamente, atingem reservatórios e estações de tratamento de água colocando em risco todo sistema aquático (GUARATINI e ZANONI 2000; OLIVEIRA, 2012).

O uso excessivo de corantes sintéticos para as mais variadas finalidades tem gerado grandes volumes de efluentes contaminados por essas substâncias. O despejo incorreto de efluentes carregados de corantes nos corpos d'água perpassa um problema estético, uma vez que também afeta o desenvolvimento da vida aquática. A presença de corantes nas águas dificulta a penetração da luz solar, criando um atraso no processo de fotossíntese. Além disso, certas classes de corantes, como os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênico (KUNZ *et al.*, 2002; ANTUNES *et al.*, 2018).

2.2 ADSORÇÃO

No século XVIII, observou-se que certa espécie de carvão retinha grandes quantidades de vapor d'água em seus poros, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento, sendo assim descoberto o fenômeno da adsorção. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, a adsorção passou a ser utilizada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos, a exemplo dos processos de purificação, em que se utiliza uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou remover impurezas de uma corrente líquida de um efluente industrial (RODRIGUES FILHO, 2012).

Rouquerol *et al.* (2014) define adsorção como um processo físico-químico, no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato.

A adsorção está associada à tensão superficial das soluções, em que a intensidade deste fenômeno depende diretamente da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato); da natureza e estado de agregação do sólido finamente dividido (adsorvente); bem como do fluido em contato com o adsorvente (o adsortivo).

Levando em consideração que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, logo a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução: quanto maior

a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na superfície da solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Portanto, quanto maior for a tendência de um soluto em diminuir a tensão superficial, maior será a tendência do mesmo em se dirigir à superfície da solução (RODRIGUES FILHO, 2012).

O processo de adsorção pode ocorrer principalmente por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção. A adsorção física (fisissorção) acontece quando as forças intermoleculares entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida possuem maior atração do que as forças entre as moléculas do próprio fluido. Nesse processo, o calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, o adsorvente pode ser regenerado, ou seja, usado outras vezes.

Para além, trata-se de um processo exotérmico, pode ainda acontecer em camadas múltiplas, havendo uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo assim um processo espontâneo, com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) menor do que zero. Porém, ocorre uma diminuição no número de graus de liberdade do sistema, uma vez que as moléculas do adsorvato só poderão se deslocar sobre a superfície do adsorvente. Isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero, logo, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Já na adsorção química (quimissorção), as ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato são formadas envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A quimissorção é monocamada, ou seja, acontece em uma única camada e, geralmente, é precedida de adsorção física, sendo um processo praticamente irreversível, no qual o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação, com a variação de entalpia positiva, indicando um processo endotérmico, favorecido com o aumento da temperatura (YOUSSEF *et al.*, 2004; LUCENA, 2014).

As propriedades adsorptivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (RODRIGUES FILHO, 2012).

2.2.1 Adsorção por argilas

Como maneira de encontrar um processo de adsorção menos oneroso e com bom grau de desempenho para o tratamento de efluentes, principalmente os que apresentam corantes artificiais, algumas pesquisas industriais e institucionais têm verificado diferentes materiais para serem utilizados como adsorventes. Diante disso, observa-se que o uso dos argilominerais são bastante promissores, uma vez que esses materiais possuem alta disponibilidade, custo significativamente baixo, propriedades de adsorção elevada, não toxicidade e um alto potencial de troca iônica (ALVES, 2013).

Geiseking & Jenny (1936) apresentaram pesquisas sobre a interação de corante com as partículas de argila. Foi observado que o processo de adsorção acontecia através da troca entre as moléculas de corante e os cátions inorgânicos presentes nas intercamadas de algumas argilas. Posteriormente, Faust (1940) observou que as argilas possuem uma capacidade maior de adsorver corantes básicos se comparado com materiais não argilosos.

De acordo com Gurses *et al.* (2006), em seus estudos de adsorção realizados com o corante catiônico azul de metileno em argilominerais da classe das esmectitas: a montmorilonita e a nontronita mostraram que a adsorção atingiu o tempo de equilíbrio dentro de uma hora, levando em consideração a concentração inicial do corante, a temperatura e o pH. Foi observado que com o aumento da temperatura a capacidade de adsorção de azul de metileno decresce, e aumenta com o pH. Os autores compararam os modelos cinéticos de adsorção e mostraram que o sistema analisado foi melhor descrito pela equação pseudo-segunda ordem.

Oliveira (2012) analisou a adsorção do azul de metileno em caulinita natural com a intercalação do composto orgânico acetato de potássio (CH_3COOK): verificou-se que ocorreu a união do composto orgânico através de ligações de ponte de hidrogênio com as hidroxilas (OH) e oxigênios (O) das folhas octaédricas e tetraédricas da caulinita. O corante interagiu com ambas as amostras (natural e intercalada) na interface sólido/líquido. As isotermas de equilíbrio do MB foram obtidas e melhor se ajustaram ao modelo de Sips, cujas capacidades máximas de adsorção foram de 72,14 e 79,34 mg g⁻¹ para a caulinita natural e intercalada, respectivamente.

Foram testados três modelos cinéticos para os ajustes dos dados experimentais, e o que melhor se ajustou foi o modelo de Avrami, por apresentar um maior valor no coeficiente de determinação. O tempo mínimo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, foi 90 minutos para a caulinita natural e 120 minutos para caulinita intercalada. Confirmou-se que as amostras de caulinita natural e caulinita intercalada são eficazes na remoção do corante azul de metileno em meios aquosos em relação a outros adsorventes.

2.3 ARGILAS PLÁSTICAS (*BALL CLAY*)

O Dicionário Cerâmico (1994) classifica Argilas plásticas do tipo *ball clay* como argilas sedimentares cauliníticas que queimam com coloração branca e que, devido ao seu tamanho de partícula muito pequeno, apresentam elevada plasticidade. No Brasil, as argilas do tipo *ball clay* são designadas as argilas plásticas para cerâmica branca.

Segundo Motta *et al.* (2008), são definidas como argilas plásticas (*ball clays*) as argilas cauliníticas sedimentares com alta plasticidade, refratárias, de coloração variada de creme-clara a branca, após queima em ambiente atmosférico oxidante e granulometria muito fina, com cerca de 80% em peso abaixo de 2 μm .

Wilson (1998) destaca que a nomenclatura *ball clay* é atribuído a forma original de extração, na qual a argila era retirada do piso da cava da mina na forma de cubos de 25 cm de aresta, pesando de 15 a 17 kg, que para facilitar no manuseio obtinha formas esféricas (argila em bola). O termo “*ball clay*” ou “argila plástica para cerâmica branca” não possui um significado mineralógico, sendo aplicado para descrever argilas com elevado teor de finos, com alta plasticidade, que possuem origem sedimentar, e teor de matéria orgânica variado, possuindo como argilomineral predominante a caulinita

As argilas plásticas contêm na sua mineralogia, além da caulinita, proporções variadas de illita, mica, ou sericita e quartzo de granulometria fina, com baixas quantidades de matéria orgânica e outros minerais, tais como esmectita. Os minerais contaminantes mais frequentes são óxidos de ferro, pirita, siderita, minerais de titânio, gipsita e dolomita. A forma, o tipo e quantidades desses minerais influenciam no uso, nas rotas de processo e na aplicação da argila. As argilas plásticas são valorizadas,

comercialmente porque aumentam a trabalhabilidade e a resistência mecânica, a seco, dos corpos cerâmicos, sendo essas duas principais características (MOTTA *et al.*, 2008).

Menezes *et al.* (2014) destaca que os depósitos com maior quantidade de argilas do tipo *ball clay* estão encontrados nos Estados Unidos, Inglaterra, Alemanha e Ucrânia, onde apresentam formas lenticulares, originadas pela deposição de material sedimentar em pântanos, lagos, deltas de rios e planícies que sofreram inundações. Geralmente, estão associadas a bacias terciárias, formando algumas camadas de argila alternadas com matéria orgânica e areias. No Brasil, há uma falta significativa de jazidas de argilas *ball clay* com propriedades semelhantes as das argilas estrangeiras, sendo os principais jazimentos o de São Simão, em São Paulo e o de Oeiras, no Piauí.

Por outro lado, Santos (1992) descreve que as argilas plásticas nacionais são formadas por caulinitas bem cristalizadas e caulinitas com desordem ao longo do eixo b, com tamanho de partícula maior que o observado nas *ball clays* estrangeiras.

Em 2007, a produção estimada no Brasil de argilas plásticas era de 1 milhão de toneladas, sendo 900.000 t para revestimentos, 700.000 t para a confecção de 150 milhões de placas não-porcelanizadas e 200.000 para 33 milhões de m² de porcelanato, 70.000 t para 20 milhões de peças de materiais sanitários, 10.000 t para isoladores, e 10.000 t para 200 milhões de peças de porcelana e louça de mesa (MOTTA, 2007).

A argila *ball clay* apresenta grande aplicação no setor industrial, mas, em contrapartida, ainda há poucos trabalhos científicos voltados para a utilização de tipo de argilas para adsorção de corantes. Tornando-se um campo de estudo abrangente e com grande perspectiva de crescimento, levando em consideração os resultados satisfatórios obtidos com outros tipos de argilas.

2.4 ESPECTROFOTOMETRIA COMO TÉCNICA ANALÍTICA

Bergamin Filho *et al.* (2010) descrevem a espectrofotometria como uma das técnicas analíticas mais utilizadas para determinações quantitativas de espécies químicas, por possuir instrumentação relativamente simples, de baixo custo e com grande aplicabilidade. A espectrofotometria consiste basicamente em medir a

absorção de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta por espécies químicas (moléculas ou íons) em solução. Na análise quantitativa, a atenuação do feixe de radiação é, dentro de certos limites, proporcional à concentração da espécie química a ser determinada.

Duarte (2014) destaca que a espectroscopia se classifica como um método analítico que se fundamenta na interação da matéria com a energia radiante. Diante disso, há vários tipos de espectroscopia que variam a partir da grandeza física medida e pelo tipo de processo pelo qual a radiação interage com a amostra analisada. Quando há interação entre a radiação e matéria pode ocasionar processos de reflexão, dispersão, absorção, fosforescência/fluorescência (absorção e remissão) e reação fotoquímica (absorção e quebra de ligações).

Como diferentes matérias possuem padrões de absorção distintos, a espectrofotometria possibilita, por exemplo, identificar substâncias tomando como base o seu espectro, podendo ainda quantificá-las, visto que se pode relacionar a quantidade de luz absorvida com a concentração da substância.

Duarte (2014) descreve que no processo de espectroscopia de absorção as variáveis mais significativas são a absorção e a transmissão. Quando se examina a amostra, objetiva-se minimizar a reflexão, dispersão e fluorescência. O uso da espectroscopia UV-Vis é inteiramente uma análise quantitativa, em que se estima a quantidade de composto presente na amostra, normalmente em solução.

2.4.1 Lei de Lambert-Beer

Em 1970, Johann Heinrich Lambert analisou a transmissão de luz por sólidos homogêneos, tendo posteriormente seu trabalho estendido por August Beer (1852) ao estudo de soluções. Atualmente, apresentam-se as conclusões dos dois pesquisadores na forma de uma lei conhecida como a Lei de Lambert-Beer, por meio da qual as intensidades da radiação incidente e emergente se relacionam com as concentrações do material presente na solução.

Duarte (2014) esclarece que a quantidade de luz absorvida pode ser expressa em valores de transmitância (T) ou em absorbância (A). A transmitância é expressa pela lei de Lambert, definida na seguinte Equação 1:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

I é a intensidade de luz transmitida pela amostra (não absorvida) e I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra.

O autor supracitado discorre que os valores de transmitância podem ser expressos em valores de percentagem. Segundo Beer, a absorção de luz é diretamente proporcional à concentração do meio de absorção e à espessura do percurso óptico da amostra. (Equação 2).

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times C \times l \quad (2)$$

A é o valor de absorbância, ε é o coeficiente de extinção, sendo uma medida da probabilidade de uma transição electrónica que ocorre quando a molécula interage com a luz de um determinado λ . A espessura do percurso óptico, l , geralmente é dada em cm e a concentração de solução, C , em mol/L ou mg/L (DUARTE, 2014).

As duas leis são adaptadas para estabelecer a relação entre a transmitância e a absorbância, sendo conhecida como Lei de Lambert-Beer, Equação 3:

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \varepsilon(\lambda) \times C \times l \quad (3)$$

Quando A for nulo, o valor da transmitância é igual a 1, ou seja, há 100% de transmissão da luz na amostra e não ocorre o fenómeno de absorção. Contudo, caso $A=1$, então $T=0,1$, ou seja, só 10% da luz incidente foi transmitida e 90% foi absorvida (DUARTE, 2014).

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção estuda a velocidade com as quais as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade de adsorção vai depender das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade e etc), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da

solução (pH, temperatura e concentração), sendo fundamental para determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (LOPES *et al.* 2003).

2.5.1 Modelos cinéticos

2.5.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Ho e Mckay (2000) descrevem a equação de Lagergren como sendo a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido, e como uma das equações de velocidade mais importantes e aplicadas para estudos de adsorção, podendo ser representada na Equação (4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

k_1 é a constante de velocidade em min^{-1} , q_e concentração no adsorvente no equilíbrio em mg.g^{-1} e q_t a concentração no adsorvente no tempo t em mg.g^{-1}

Separando as variáveis na Equação (4), obtemos a Equação (5):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt \quad (5)$$

Integrando para os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ e $q_t=q_t$, chega-se na Equação (6) que representa a lei de velocidade integrada para a reação de pseudo-primeira ordem.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (6)$$

De forma linearizada da Equação (7), obtemos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

Rodrigues Filho (2012) destaca que a constante de velocidade k pode ser calculada por meio do coeficiente angular resultante da representação gráfica de

$\ln(q_e - q_t)$ em função de t . Pela Equação (2.4), é fácil notar a dificuldade de se utilizar este modelo pela necessidade de se determinar previamente o parâmetro. Uma das técnicas utilizadas neste caso é a da extrapolação dos dados experimentais a $F=C_0$ ou tratar o parâmetro q_e como um parâmetro ajustável a ser determinado por métodos de tentativa e erro (RODRIGUES FILHO, 2012).

2.5.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Ho e Mckay (2000) indicam que a expressão de velocidade de pseudo-segunda ordem utilizada para as reações de adsorção pode ser descrita por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 q_e^2 - 2q_e q_t + q_t^2 \quad (9)$$

Onde k_2 se refere a constante de velocidade em $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$, q_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio em mg.g^{-1} e q_t é a concentração do adsorbato no tempo t em mg.g^{-1} .

Separando as variáveis da Equação:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (10)$$

Integrando para os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t= q_t$, obtemos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (11)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1+k_2 t q_e}{q_e} \quad (12)$$

$$q_e - q_t = \frac{q_e}{1+k_2 t q_e} \quad (13)$$

$$q_t = q_e \left(-1 - \frac{1}{1+k_2 t q_e} \right) \quad (14)$$

Tal resultado representa a lei de velocidade integrada para uma reação de pseudo-segunda ordem, podendo ser rearranjada de forma linear para:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1+k_2tq_e}{k_2tq_e^2} \quad (15)$$

Rodrigues Filho (2012) diz que a interseção da reta $1/q_t$ contra o tempo usada para calcular a constante de segunda ordem k_2 e com a inclinação calcula-se q_e . A taxa de adsorção inicial, h , é dada pela Equação:

$$h = k_2q_e^2 \quad (16)$$

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

A matéria-prima utilizada para a realização do trabalho é a argila plástica do tipo *ball clay*, coletada em 28 de fevereiro de 2019, proveniente de uma jazida localizada no município de Oeiras no estado do Piauí.

O acetato de potássio (CH_3COOK ; $\text{MM} = 98,15 \text{ g mol}^{-1}$) usado como agente intercalante, foi fabricado pela Synth, modelo P.A., e fornecido pelo Instituto Federal do Piauí.

O corante artificial utilizado para os experimentos de adsorção foi o Azul de Metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$; $\text{MM} = 373,9 \text{ g mol}^{-1}$), fabricado pela RenyLab, com grau de pureza de 95% não sendo realizada purificação suplementar.

3.2 MÉTODOS

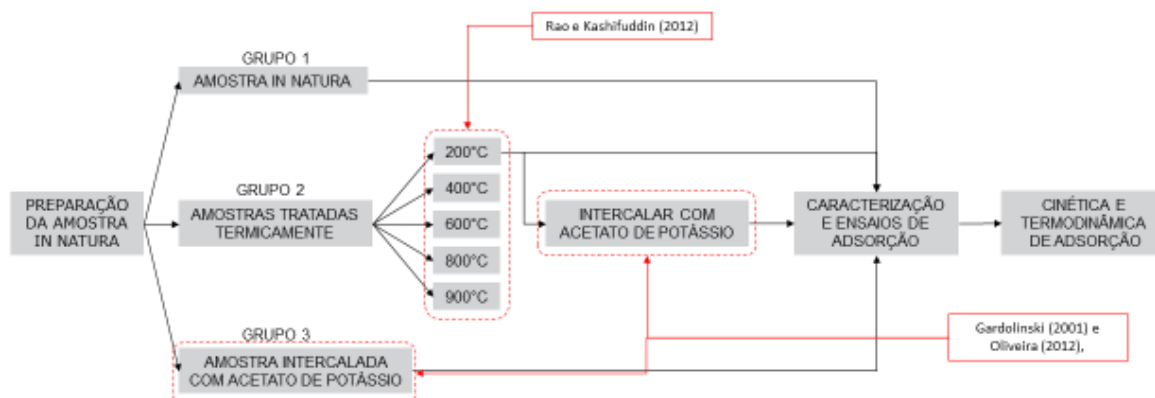
O tratamento da argila foi iniciado com a secagem e separação da matéria orgânica presente. Logo depois, fez-se a caracterização granulométrica, química e mineralógica da amostra ainda *in natura*, para depois dividi-la em três grupos de amostras.

No primeiro grupo, tivemos a amostra *in natura*, sem tratamentos, a qual foi usada para os experimentos propostos na pesquisa e como comparativo para as demais amostras.

No segundo grupo, realizou-se o tratamento térmico da argila natural por uma hora a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 900°C. Após realizado o tratamento, fez-se a caracterização dessas amostras com análise de potencial zeta e ponto de carga zero para escolher a argila que melhor se adequaria no processo de adsorção do corante azul de metileno. Em seguida, dividiu-se a amostra tratada escolhida em duas, uma parte seguiu para as análises e a outra parte foi intercalada com o acetato de potássio, para então continuar os processos da pesquisa.

No terceiro grupo, a amostra *in natura* foi submetida ao processo de intercalação com acetato de potássio, sem receber o tratamento térmico, seguindo para os demais experimentos descritos a seguir na figura 3.

Figura 3 - Fluxograma das atividades.



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Para o estudo de adsorção, seguiram quatro amostras finais: a amostra *in natura*; a tratada termicamente a 200°C; a tratada termicamente a 200°C e intercalada com acetato de potássio; e a amostra intercalada com acetato de potássio.

3.2.1 Secagem da amostra

A secagem da argila foi realizada em estufa a uma temperatura de 70° C, durante um intervalo de tempo de 24 horas.

3.2.2 Purificação da argila

Após o processo de secagem, argila natural passou por um processo de purificação, utilizamos 100g do material disperso em água deionizada, tratada com 20 ml hidróxido de amônio (NH₃OH) e deixada em repouso por 24 horas para deflocular e posterior desagregação dos grãos sobrenadantes.

3.2.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica da matéria-prima ocorreu por meio do método de peneiramento e homogeneização das partículas com um jogo de peneiras ABNT de 60 e 325 mesh. Nesse método, as amostras passam inicialmente por uma peneira mais grossa (peneira de 1,19 mm - 16 mesh) e logo após por uma peneira mais fina (até a peneira de 0,044 mm - 325 mesh) (ABNT, 2016c).

3.2.4 Análise química

Os componentes químicos presentes na amostra *in natura* foram analisados quantitativamente com o auxílio de um espectrofotômetro de fluorescência de raios X

em equipamento modelo Epsilon 3 XL da Panalytical do Instituto Federal do Piauí - IFPI.

3.2.5 Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTI da Universidade Federal de Goiás – UFG. A partir dela observou-se a microestrutura formada, com a identificação da porosidade e dos defeitos existentes nas amostras de argila *ball clay* natural, intercalada, tratada a 200°C e intercalada tratada a 200°C.

Nessa análise, foi utilizado um microscópio JEOL, modelo JSM IT300LV, não ocorrendo nenhum tratamento prévio dessas amostras. Na oportunidade foi realizada análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) com Detector Oxford EDS.

3.2.6 Análise por difração de raios x

A técnica de difração de raios X foi realizada para determinar as fases presentes nas amostras de argila *ball clay* natural. As análises aconteceram na Universidade Federal do Paraná – UFPR com um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, em modo normal com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando em uma tensão de 30mA, utilizando um passo de 0,02° (2 θ).

3.2.7 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado nas amostras naturais no Instituto Federal do Piauí – IFPI, conforme procedimento realizados por Rao e Kashifuddin (2012), utilizando o forno elétrico JUNG, modelo LF 10014, a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 900°C, por um período de 1 hora.

3.2.8 Processo de intercalação

Seguindo a metodologia descrita por Gardolinski (2001) e Oliveira (2012), o processo de intercalação foi realizado com uma mistura de 8,00g de argila plástica natural e 3,40g de acetato de potássio, moída manualmente por 15 minutos em gral de ágata. Posteriormente, essa mistura foi moída por 2h em moinho automático de cuba e bolas de ágata (figura 4). Em seguida, na mistura parcialmente úmida, devido à higroscopicidade do acetato, foi secada em estufa 1h a 100°C, e então adicionada 1,10mL de água destilada e, novamente moída manualmente por 15 minutos para finalmente ser secada em estufa a 40°C por 24 h.

Figura 4 - Argila sendo moída no moinho de bolas e manualmente para o processo de intercalação.



Fonte: Do autor (2020).

3.2.9 Potencial zeta

O potencial zeta foi realizado no laboratório de Química da Universidade Federal do Piauí – UFPI, utilizando o aparelho Zeta Sizer SZ 100 Horiba.

3.2.10 Potencial de carga zero (PCZ)

Para determinação do PCZ, foram selecionados 12 tubos falcons para cada amostra de argila, sendo elas: natural, intercalada e intercalada 200, como também das amostras tratadas termicamente como: 200°, 400°, 600°, 800° e 900°. Os tubos foram rotulados de 1 a 12, sendo este o valor do pH inicial do meio. Em cada tubo foi pesado 50 mg de cada amostra e em seguida adicionado 50 mL de água destilada com seu respectivo pH calibrado, aos quais foram mantidos sob uma mesa magnética sob agitação de 31 rpm (menor valor da mesa), por um período de 24 horas.

Após o término desse processo, mediu-se o pH final para cada tubo, por meio de pHmetro de bancada da marca calibrado com soluções de pH 4, 7 e 10. Em seguida, plotou-se os gráficos de PCZ para cada amostra, observando as respectivas mudanças.

3.2.11 Análise térmica

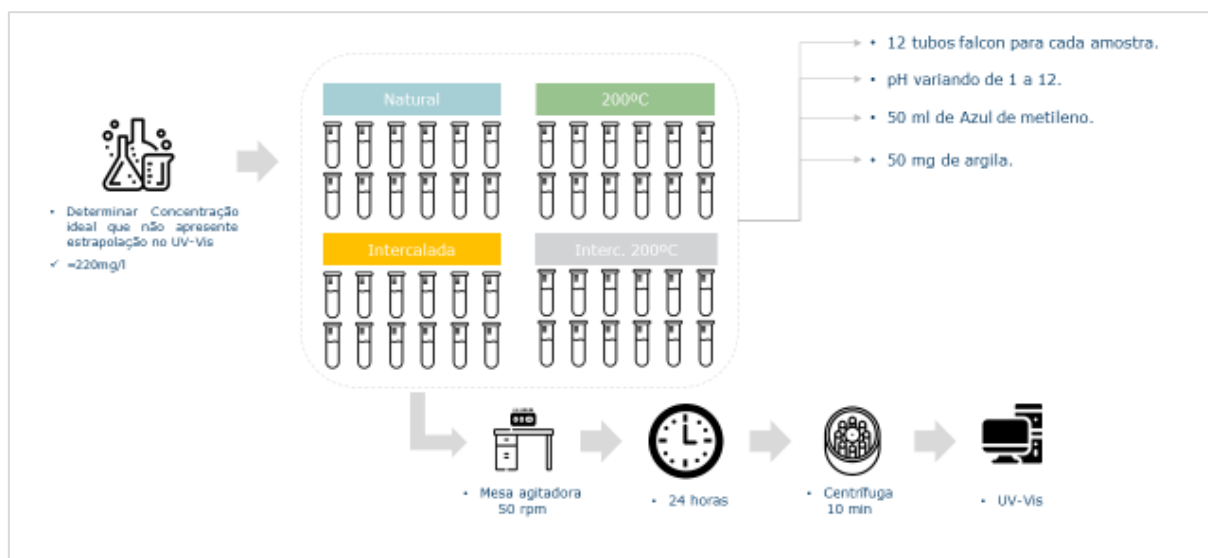
Para a análise térmica, foi utilizado o Analisador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu, onde foram utilizadas massas em torno de 10 mg, com granulometria inferior a 325 mesh, sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min entre 27°C e 1000°C. Os resultados e a obtenção da curva derivada da TG, denominada DTG, foram obtidos por meio do programa de computador TA-60, para análises térmicas da Shimadzu.

3.2.12 Ensaios de adsorção

Para os procedimentos de adsorção, foi necessário escolher a melhor concentração de azul de metileno (AM) em mg/L, por meio das bandas de adsorção do espectro UV-Vis, a qual a concentração selecionada foi aquela que não apresentasse extrapolação no UV-Vis de líquido. Partiu-se de 871 mg/L até a concentração ideal de 220 mg/L.

3.2.12.1 Influência do pH na adsorção de AM por argila *ball clay*

Figura 5 - Procedimento do ensaio de adsorção com variação do pH.



Fonte: Do autor (2020).

Após a concentração fixada de AM, tornou-se necessário determinar o pH (Figura 5 e 6) com maior afinidade para adsorção para cada amostra de argila, sendo elas: natural, intercalada, intercalada 200 e 200°. Para cada amostra foram selecionados 12 tubos falcon rotulados de 1 a 12, sendo esta numeração a representação do pH do meio para aquele tubo em específico. Para cada tubo foi adicionado 50 mg de amostra, sendo que, ao término deste processo, foi adicionado 50 mL de AM a cada tubo com seu respectivo pH calibrado. Os tubos foram submetidos à agitação propiciada por uma mesa agitadora durante 24 horas com rotação de 50 rpm. Por fim, ao término do tempo estabelecido, os tubos foram centrifugados por 10 minutos com rotação de 5000 rpm e, logo em seguida, foi

separado o sobrenadante das partículas decantadas, para análise espectroscópica UV-Vis.

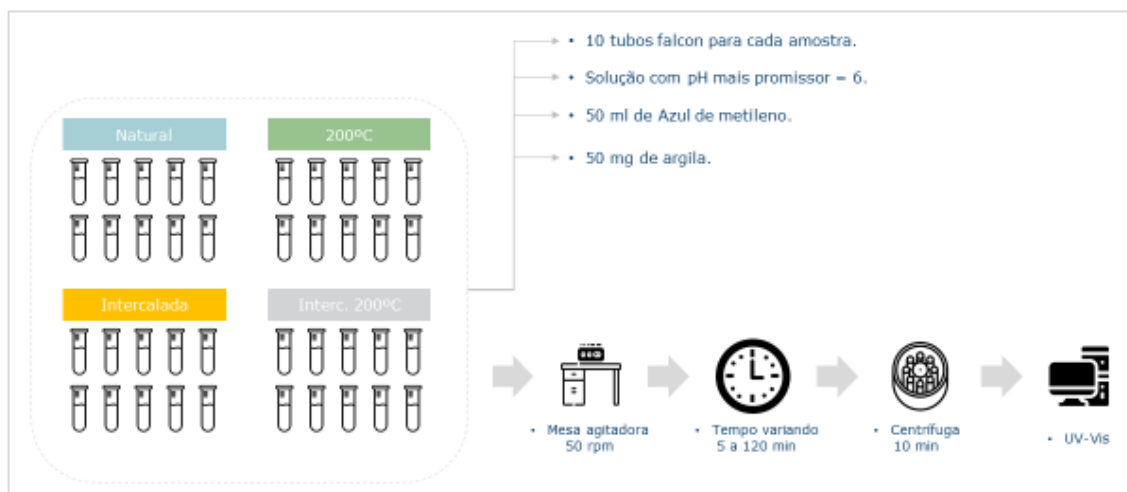
Figura 6 – Determinação do pH com uso do pHmetro de bancada.



Fonte: Do autor (2020).

3.2.12.2 Cinética de adsorção

Figura 7 - Procedimento do ensaio de adsorção com variação do tempo.



Fonte: Do autor (2020).

Após a fixação do pH, escolhendo-se o mais promissor, separou-se 10 tubos falcon para cada amostra de argila (Figura 7 e 8): natural, intercalada, intercalada 200°C e tratada a 200°C. Para cada tubo foi adicionado 50 mg de amostra, seguido pelo processo de adição de 50 mL de AM, previamente calibrado com o pH promissor.

Logo após esse processo, os tubos foram submetidos à agitação de uma mesa agitadora com rotação de 50 rpm. Desta forma, variou-se o tempo de contato da argila em função do AM, pelos períodos de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 e 120 min. Por fim, ao encerramento de cada tempo estabelecido, os tubos foram centrifugados por 10 minutos, com rotação de 5000 rpm, e posteriormente foi separado o sobrenadante das partículas decantas, para análise de UV-Vis.

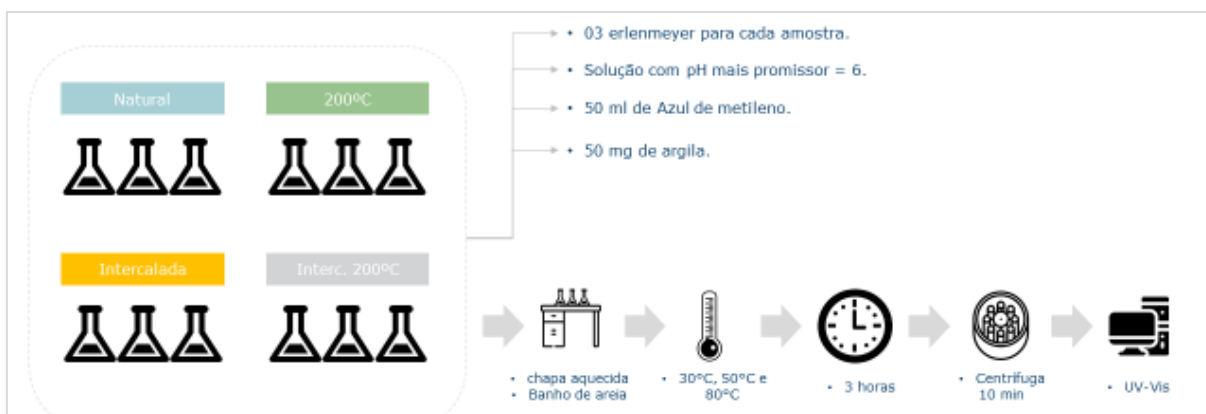
Figura 8 – Tubos falcon submetidos à agitação por uma mesa agitadora.



Fonte: Do autor (2020).

3.2.12.3 Parâmetros térmicos da adsorção de AM em argila *ball clay*

Figura 9 - Procedimento para determinação dos parâmetros térmicos.



Fonte: Do autor (2020).

Para determinação dos parâmetros térmicos (Figura 9), utilizou-se dos parâmetros já pré-estabelecidos como: concentração de azul de metileno e o pH promissor para as amostras: natural; intercalada com acetato de potássio; tratada a

200°C; e tratada a 200°C e intercalada com acetato de potássio. Desta forma, foram separados 3 erlenmeyer para cada amostra, aos quais foram rotulados de I, II e III, onde foram adicionados 50 mg de argila em cada, seguido pelo processo de adição de 50 mL de AM previamente calibrado com o pH promissor.

Após esse processo, foram submetidos à agitação propiciada por uma chapa, aquecendo sob a influência de barra magnética por um período de 3 h. Durante este tempo, os erlenmeyer rotulados de I foram submetidos a uma temperatura constante de 30°C, para os rotulados como II e III foram mantidas as temperaturas de 50°C e 80°C respectivamente. Por fim, o líquido final foi depositado em um tubo falcon, ao qual foi centrifugado por um período de 10 minutos com rotação de 5000 rpm e, em seguida, foi separado o sobrenadante das partículas decantas, para análise de UV-Vis.

3.2.13 Ensaio de dessorção

Figura 10 - Procedimento do ensaio de dessorção.



Fonte: Do autor (2020).

Conforme procedimento realizado por Rahmani *et al.* (2020), a argila que obteve os melhores resultados na adsorção de MB, dentre as amostras estudadas, foi submetida ao processo de dessorção (Figura 10). Esse procedimento teve como finalidade avaliar a eficiência da argila com relação a seu número de reuso durante três ciclos. Para o primeiro ciclo, separou-se um erlenmeyer ao qual foi adicionado 50 mg de argila e 50 mL de MB previamente calibrado com o pH promissor. Após esse

procedimento, o meio foi submetido à agitação propiciada por uma chapa, aquecendo sob a influência de barra magnética por um período de 3 horas a 80°C, temperatura mais promissora. Ao término desse período, o líquido final foi depositado em um tubo falcon, ao qual foi centrifugado por um período de 10 minutos com rotação de 5000 rpm, logo após, foi separado o sobrenadante das partículas decantas, e sendo este analisado por UV-vis. Após a separação, a argila foi exposta a uma solução de HCl (ácido clorídrico) na concentração de 0,5 mol/L, em que levou ao desprendimento do MB da superfície e do interior da argila. Em seguida, o sobrenadante foi analisado por UV-vis. Por fim, a argila foi seca em uma estufa na temperatura de 80°C para realização dos próximos dois ciclos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GRANULOMETRIA

Caputo (2015) destaca que os solos podem ser classificados a partir das dimensões de suas partículas, dentro de determinados limites convencionais, que, de acordo com a escala granulométrica brasileira (ABNT), podem ser: pedregulho - conjunto de partículas cujas dimensões (diâmetros equivalentes) estão compreendidas entre 76 e 4,8 mm; areia, entre 4,8 e 0,05 mm; silte, entre 0,05 e 0,005 mm; argila, inferiores a 0,005 mm.

O material retirado da jazida foi submetido ao ensaio de peneiramento, conforme recomendado pela ABNT. A massa argilosa *in natura* analisada apresentou a distribuição granulométrica disposta na tabela 1.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica da massa argilosa *in natura*.

Nº da peneira	Abertura (mm)	Argila			
		Massa retida (g)	Massa retida (%)	Acumulada (%)	Passante (%)
60	0,25	0,04	0,04	0,04	99,96
80	0,180	0,04	0,04	0,08	99,92
100	0,150	0,03	0,03	0,11	99,89
120	0,125	0,03	0,03	0,14	99,86
170	0,090	0,01	0,01	0,15	99,85
200	0,075	0,02	0,02	0,17	99,83
325	0,045	0,01	0,01	0,18	99,82
Fundo		99,82	99,82	100	-
Total		100	100		

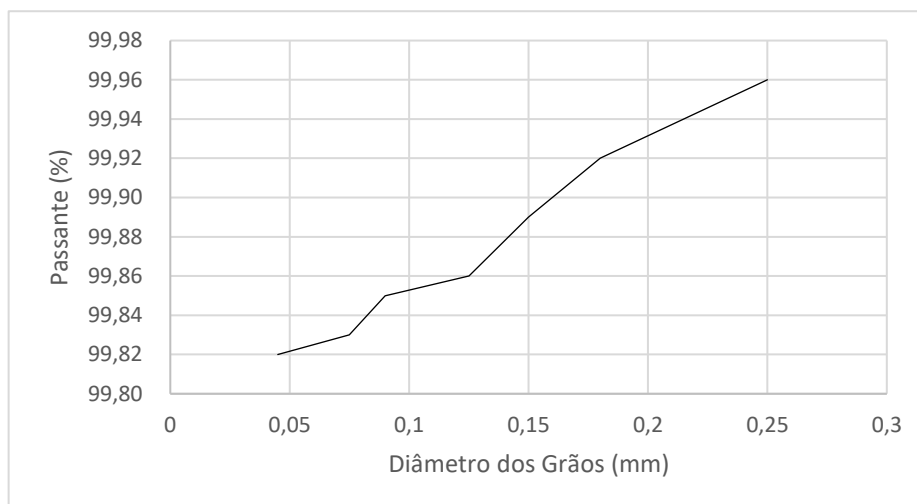
Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Com a distribuição granulométrica apresentada, observa-se que o solo em estudo apresenta uma porcentagem de finos bastante expressiva, ficando 99,82% de material retido na peneira nº 325, evidenciando um solo argiloso.

A análise granulométrica, ou seja, a determinação das dimensões das partículas do solo e das proporções relativas em que elas se encontram, pode ser representada, graficamente, pela curva granulométrica, como demonstra gráfico exibido na figura 11. Para a massa argilosa, observa-se que possui granulometria com

grau de uniformidade pequena devido à elevada quantidade de finos, característica típica de solos predominantemente argilosos.

Figura 11 - Curva granulométrica.



Fonte: Dados da pesquisa (2020).

4.2 FLORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Jenkins *et al.* (1995) descreve que os princípios físicos da fluorescência se dão a partir da indução das transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios X e raios gama). A partir dessas transições se obtêm a emissão de radiações X de energia característica que possibilitam a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância. Ou seja, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem (FERRETTI, 2009).

Para a massa argilosa *in natura* em análise, encontramos na literatura trabalhos que descrevem a composição química desse tipo de argila. Menezes *et al.* (2003) analisaram quatro tipos de amostras de argilas *ball clay* oriundas do litoral paraibano e encontraram a composição química apresentada na tabela 2.

Pode-se observar na tabela 3 que as argilas *ball clays* paraibanas estudadas por Menezes *et al.* (2003) apresentam a seguinte constituição mineralógica: caulinita variando de 27 a 81%; quartzo variando de 13 a 25%; mica variando de 0 a 25% e

outros constituintes acessórios variando de 5 a 22%. Provavelmente, o K_2O encontrado na amostra A se relaciona a uma possível presença de mica. A presença de MgO na amostra B está associado à provável presença de esmectita, que é dificilmente identificada por se encontrar em pequena quantidade e geralmente aderida as faces do material caulinítico.

Menezes *et al.* (2003) descrevem que as *ball clays* paraibanas possuem baixos teores de quartzo e material micáceo, se comparadas às *ball clays* inglesas. Porém, a presença de esmectita compromete a aplicabilidade dessas argilas no setor cerâmico, podendo modificar deletariamente as características reológicas das composições cerâmicas e podendo escurecer a cor de queima por razões da presença de ferro na composição.

Tabela 2 - Composição química das amostras de *ball clay* do litoral paraibano.

Amostras	Composição Química (% em massa)								
	PF	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	RI
A	12,6	49,39	6,87	20,5	3,5	*	2,4	3	ND*
B	13,95	51,02	1,35	32,12	*	0,73	*	*	ND*
C	13,17	57,2	1,6	27,68	*	*	*	*	ND*
D	11,97	52,27	3,11	31,44	*	*	*	*	1,15

Fonte: Menezes *et al.* (2003) adaptada. *ND – Não determinado

Motta *et al.* (1993), nos estudos de argilas plásticas para cerâmica branca, observou as composições químicas apresentadas na tabela 3 para as duas ocorrências brasileiras mais clássicas de argilas plásticas, São Simão (SP) e Oeiras (PI).

Tabela 3 - Características químicas das argilas A (Oeiras-PI) e B (São Simão-SP).

Amostra	Composição Química (% em massa)									
	PF	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	RI
A	15,37	43,76	2,78	29,19	1,02	0,36	3,98	0,14	4,11	ND
B	16,57	45,26	1,50	33,48	1,34	0,23	0,43	0,04	0,66	ND

Fonte: Motta *et al.* (1993) adaptada.

Para a amostra em estudo da jazida de Oeiras-PI, encontrou-se a seguinte composição descrita na Tabela 4:

Tabela 4 - Características químicas das argilas de Oeiras (PI).

Amostra	Composição Química (% em massa)									
	PF	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	RI
Oeiras	15,37	58,83	4,27	29,71	1,32	0,11	0,83	0,58	4,21	ND

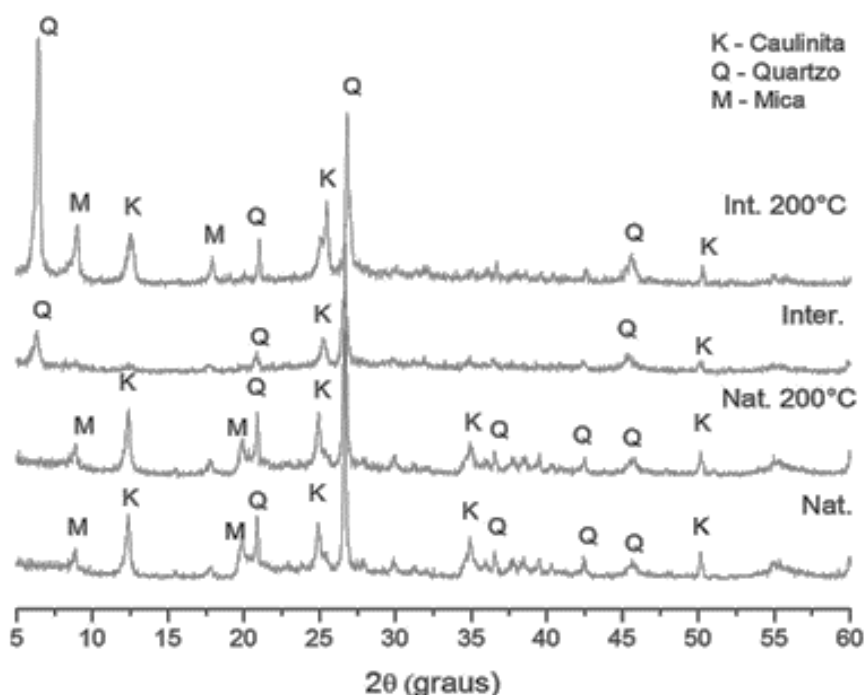
Fonte: Dados da pesquisa (2021).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A difração de raios X é a técnica mais recomendada para a determinação das fases cristalinas dos argilominerais, pois ela reporta o modo como acontece a ligação entre os elementos químicos (OLIVEIRA, 2012).

A Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram em cada fase cristalina, sendo esta a lei que rege a técnica de difração de raios X. Nesse sentido, cada espécie de argilomineral é caracterizada por um tipo particular de estrutura e material interlamelar, consequentemente, as reflexões basais oferecem o indício conveniente do argilomineral presente na amostra (ALBERS *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2012).

Figura 12 - Difratoograma de raios X das amostras de argila *ball clay in natura*, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.



Fonte: Dados da pesquisa (2020).

A Fig. 12 apresenta os difratogramas de raios X das amostras. Verifica-se semelhança mineralógica para as quatro amostras, inclusive para as argilas intercaladas, com predominância de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS 00-006-02121), quartzo (SiO_2 , JCPDS 01-075-0443) e mica ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, JCPDS 00-007-0025). Os padrões de DRX apresentaram picos de difração típicos do mineral caulim, em concordância com os trabalhos apresentados por Cartaxo *et al.* (2016), Menezes *et al.* (2003), Monash *et al.* (2011). Os difratogramas também explicam o teor significativo de K_2O na argila *ball clay*, estando relacionados à presença de mica.

Sotiles (2017) comenta que os picos característicos das argilas ricas em caulinita, na sua forma natural, geralmente são encontrados em 12° e 25° de 2θ e correspondem às reflexões do plano [001] e [002], respectivamente. Já os demais picos nos valores de 34 - 50° de 2θ também são característicos da caulinita *in natura*, mas variam para caulinitas de diferentes regiões, dependendo da sua composição. (DUDKIN *et al.*, 2004; SAHNOUN *et al.*, 2012; AYODELE, 2013).

No difratograma da amostra tratada termicamente a 200°C observou-se mudanças principalmente na intensidade dos picos de caulinita, no entanto, sem transformações maiores no material. O pico de caulinita d_{001} , presente na amostra natural em $12,37^\circ$ apresenta intensidade de 157,64 e espaçamento basal de 7,15 Å, passando a ter intensidade de 161,94 e espaçamento basal de 7,14 Å. Para os picos de intensidade dos planos d_{002} e d_{203} , com valores de 118,75 e 26,57 respectivamente, passaram a apresentar picos mais elevados com 143,20 e 38,96.

Conforme observado nas análises termogravimétrica e estudada por Lima (2013), apenas por volta de 400°C tem-se início a desidroxilação do argilomineral e a caulinita se transforma em metacaulinita. Na temperatura estudada, observa-se apenas a ativação da caulinita e a desidratação da argila, com perda de massa referente à água presente no material (SOTILES, 2017; SAHNOUN *et al.*, 2012).

Para a amostra intercalada, observou-se que desestruturação do material ocasiona, em uma menor intensidade dos picos, principalmente da muscovita, um mineral do grupo filossilicato (micas). Esse processo também foi observado por Oliveira (2012) que o associa ao processo de moagem, realizado durante a intercalação do acetato com a argila, no qual a água adicionada durante o processo promove uma lavagem parcial do acetato intercalado e uma delaminação ou esfoliação da estrutura, o que contribui com a desordem do material. Observou-se a

formação de um novo pico de quartzo em $6,3^\circ$ (2θ) com espaçamento basal de 14,03 Å.

Na amostra de argila intercalada e tratada a 200°C nota-se a reorganização do material, devido à desidratação ocorrida durante o processo do tratamento térmico, evidenciando os picos de mica, com deslocamento no pico d_{004} antes em $19,48^\circ$ (2θ) para um ângulo mais baixo em $17,95^\circ$ (2θ), com espaçamento basal de 4,46 Å para 4,94 Å, um acréscimo na ordem de 0,48 Å. O processo de intercalação ocasiona ainda o aumento basal da caulinita natural, esse aumento é devido ao alojamento das moléculas do acetato de potássio no espaço interlamelar da caulinita (OLIVEIRA, 2012).

4.4 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Os ensaios para determinar o ponto de carga zero (PCZ) são necessários em um processo de adsorção, pois a capacidade adsorviva de uma substância tem relação direta com as suas propriedades texturais. Youssef *et al.* (2004) descreve que a química da superfície de um determinado adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, sobretudo na adsorção de soluções.

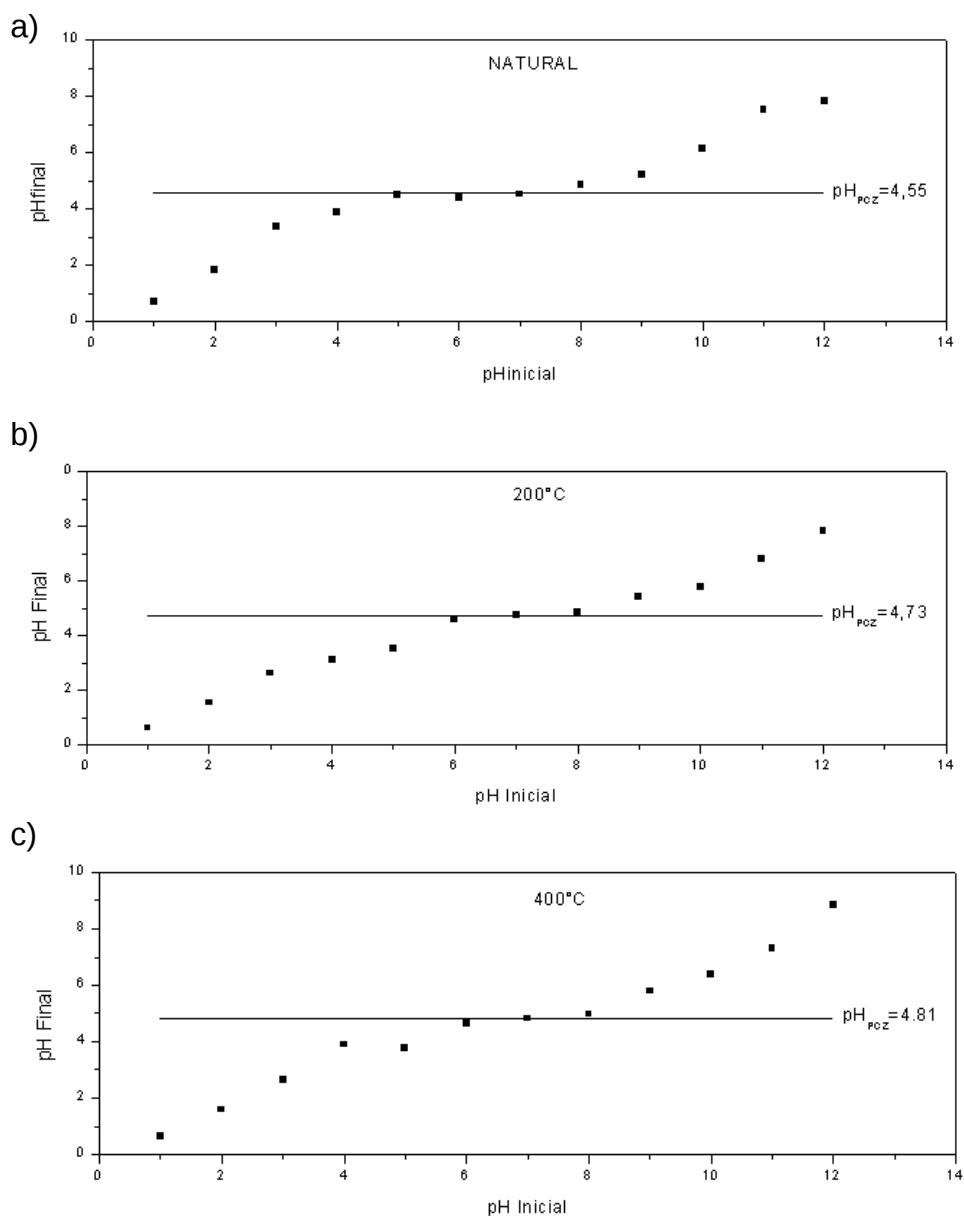
Deolin *et al.* (2013) destaca que o PCZ indica o valor de pH, no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, quando a quantidade de cargas positivas é igual ao total de cargas negativas. Silva *et al.* (2010) indica que este parâmetro é importante, pois permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desse modo, é possível analisar, dependendo do pH da solução, onde a adsorção ocorre de maneira mais eficiente.

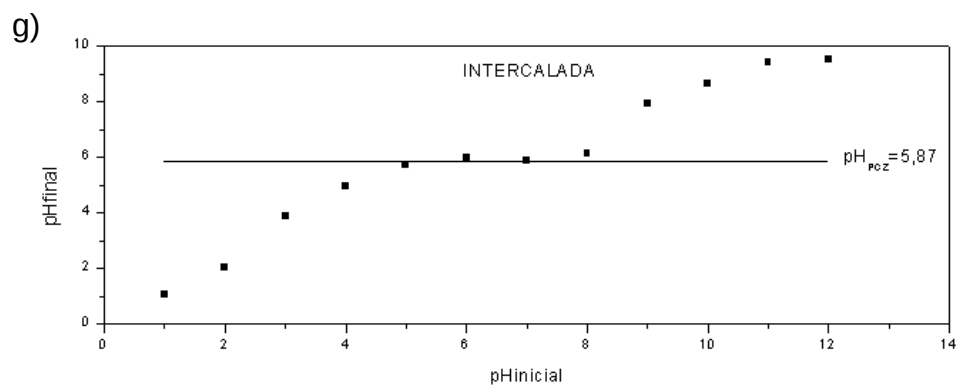
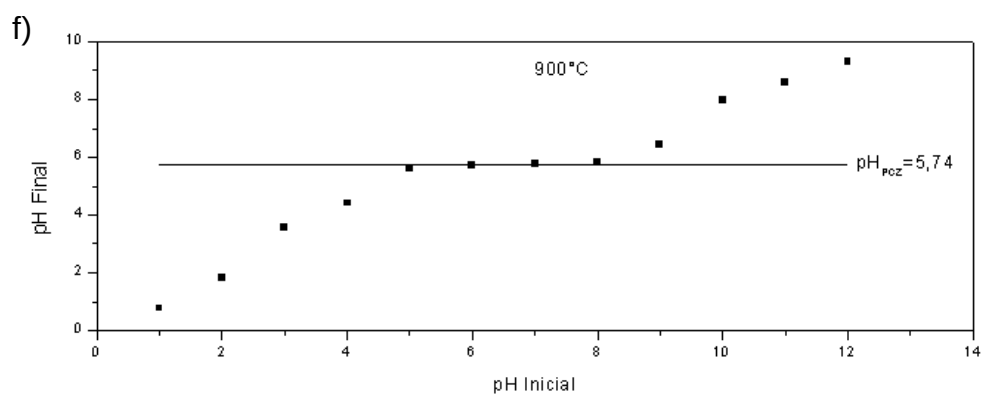
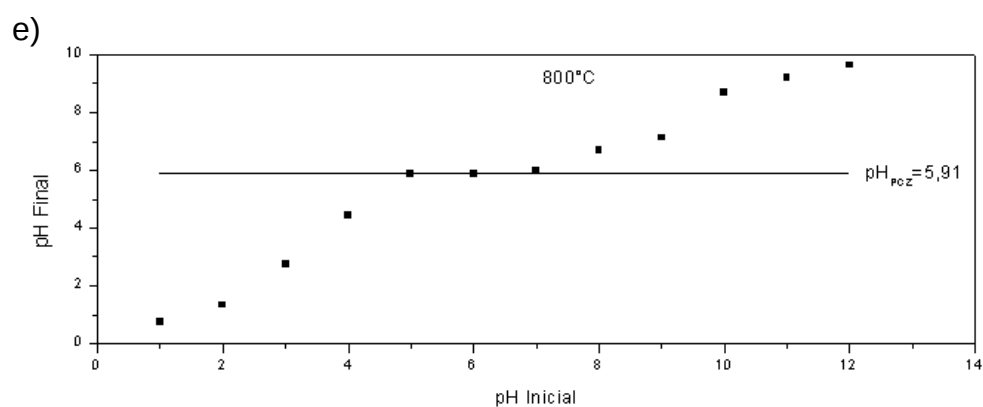
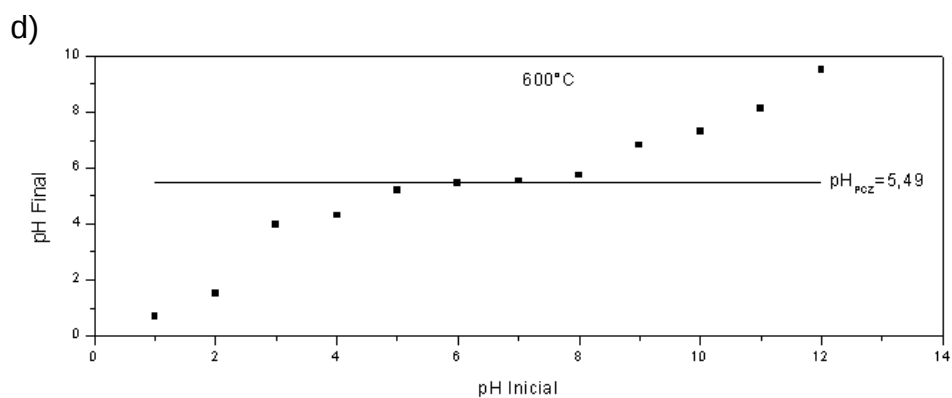
Sotiles (2017) explica que nesse valor de pH a carga total da superfície da argila corresponde a zero e, conseqüentemente, a superfície do adsorvente se torna parcialmente carregada negativamente ou positivamente de acordo com o valor de pH. Ou seja, em valores de pH inferiores ao valor do PCZ, a superfície da argila será carregada positiva, favorecendo a adsorção de substâncias aniônicas. Já em valores de pH superiores ao valor do PCZ, a carga superficial será negativa, favorecendo a adsorção de substâncias catiônicas.

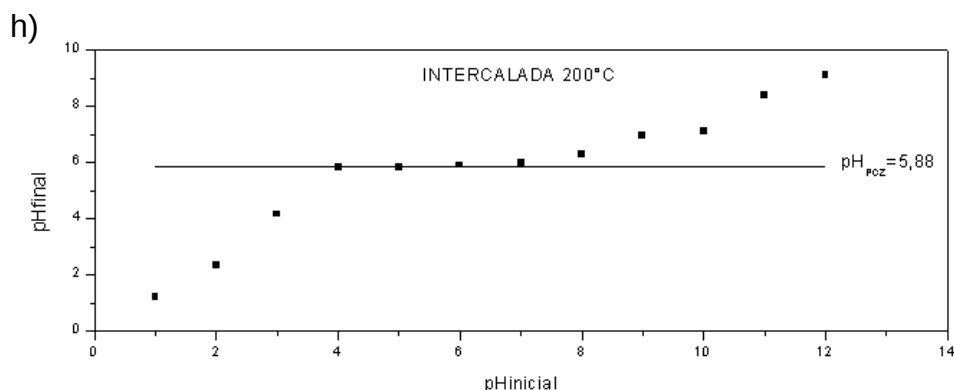
Diante disso, foi realizado o “experimento dos 11 pontos”, proposto por Regalbuto e Robles (2004), para a argila *ball clay* natural, tratada termicamente (200°C),

400, 600, 800 e 900°C), intercalada e intercalada tratada a 200°C, apresentando os resultados mostrados na figura 13.

Figura 13 - Ponto de carga zero (PCZ) das amostras: a) natural; b) tratada a 200°C; c) tratada a 400°C; d) tratada a 600°C; e) tratada a 800°C; f) tratada a 900°C; g) intercalada com acetato de potássio; h) intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.







Fonte: Dados da pesquisa (2020).

Na amostra natural, obteve-se pH igual a 4,55 como o ponto de carga zero da argila. Nas amostras tratadas a 200°C, o valor de pH com carga neutra se encontra na faixa de 4,73, um valor ligeiramente superior ao observado para a argila natural. Porém, nota-se que o ponto de carga zero não está bem definido, o processo ocorre de forma linear entre o pH inicial e pH final das soluções.

Para a argila tratada a 400, 600, 800 e 900°C, obteve-se o PCZ igual a 4,81; 5,49; 5,91 e 5,74, respectivamente. Observa-se o PCZ de forma bem característica numa determinada faixa de pH inicial, o pH final é praticamente constante. Para as argilas intercaladas, observa-se um ponto de carga zero superior as demais amostras, sendo 5,87 para a amostra intercalada e 5,88 para a argila intercalada e tratada a 200°C.

Luz e Chaves (2000) mostram que os valores de PCZ para argilas cauliníticas encontram-se entre 4,5 e 6,5. Para a mesma classificação de argilas, Miranda (2014) encontrou valores de ponto de carga zero em torno de 4,0 pelo método de imersão. Ressalta-se que os valores encontrados de ponto de carga zero das amostras de argila estão em consonância com os obtidos pela literatura.

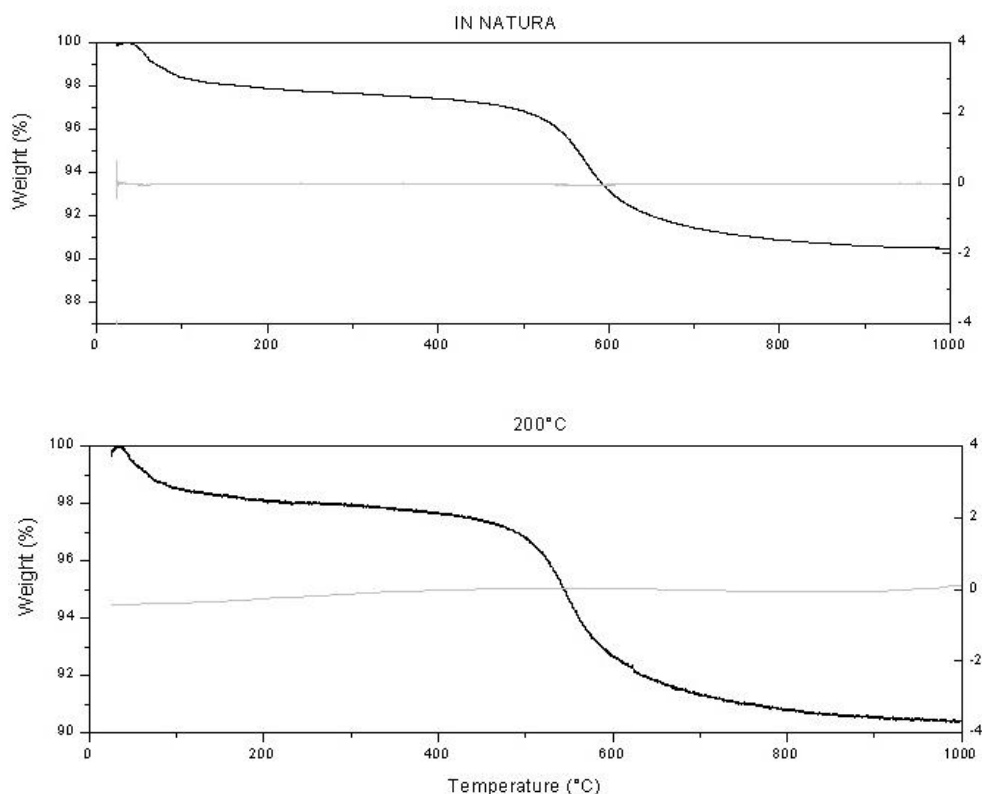
Silva e Santana (2013) descrevem que superfície da argila caulinítica tende a ser carregada positivamente para valores de $\text{pH} < 3,2$, e negativamente quando o $\text{pH} > 3,2$. Porém, quando há trituração das partículas da argila, várias ligações O-H são rompidas, ocasionando a presença de oxigênio na superfície, o que acaba gerando a presença de carga permanente negativa.

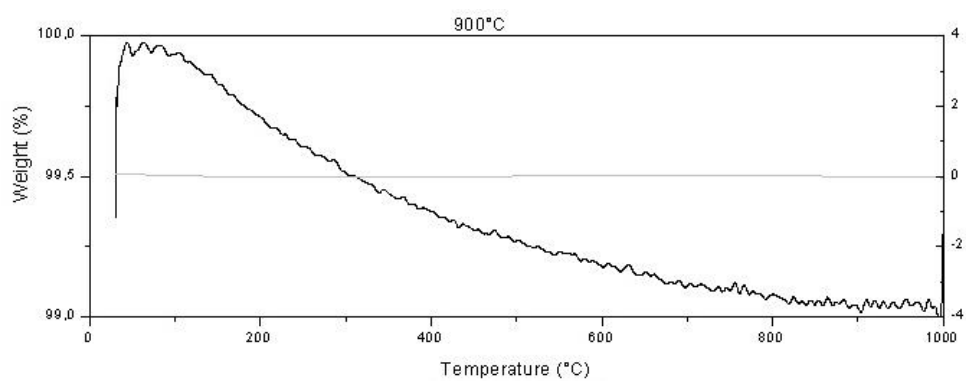
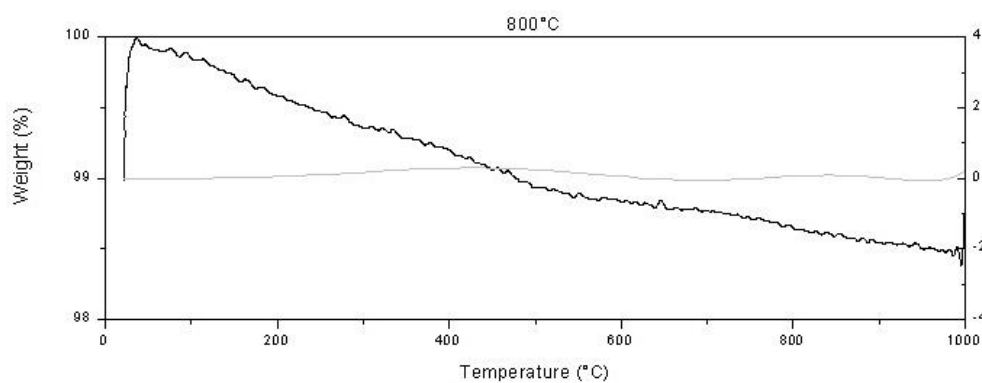
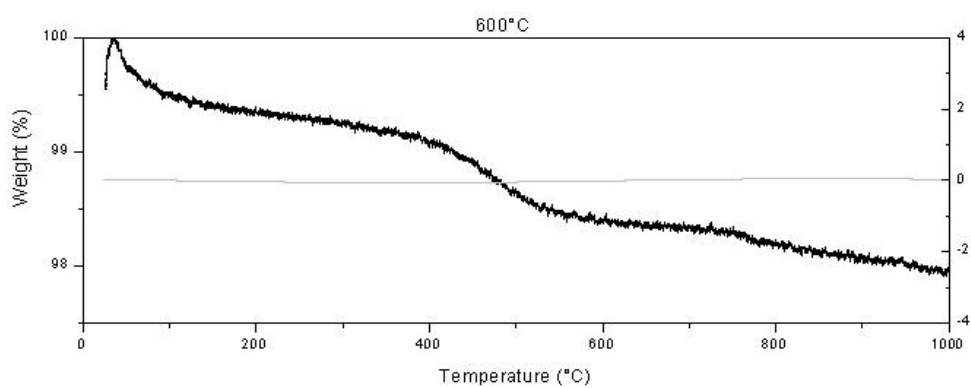
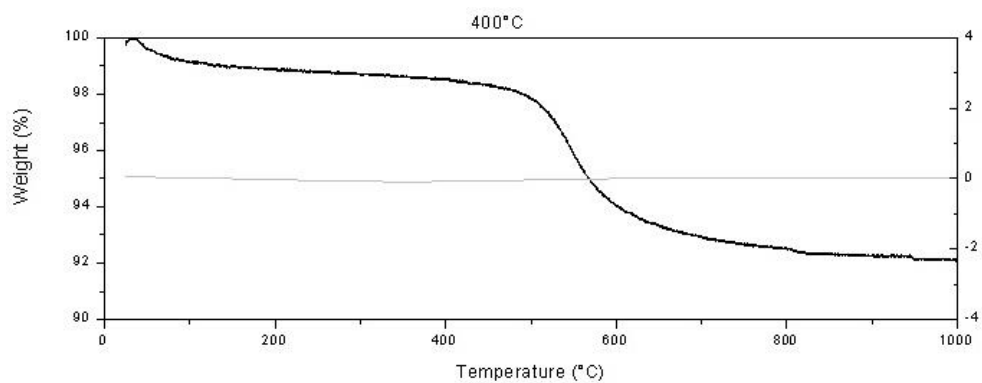
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

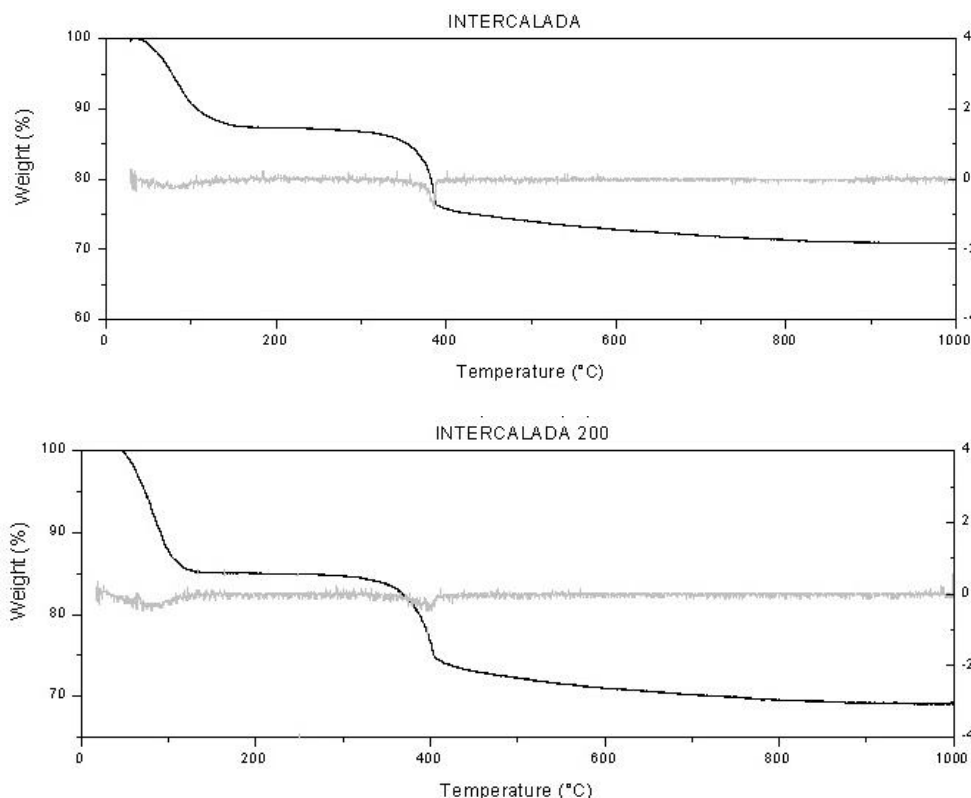
Para Canevaloro Júnior (2004), a termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) consiste na análise térmica de uma amostra, a qual a variação da massa (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc (CANEVALORO JUNIOR, 2004).

Para esclarecer a contribuição da intercalação e do tratamento térmico para a hidrofobicidade, bem como a estabilidade das amostras, uma análise termogravimétrica (TGA) também foi realizada. Os resultados obtidos mostraram que as perdas de massa nos sistemas propostos foram realizadas em diferentes padrões.

Figura 14 - Análise Termogravimétrica das amostras de argila estudadas.







Fonte: Dados da pesquisa (2020).

A Fig. 14 apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras estudadas. Observa-se que, para a amostra *in natura*, a curva de TGA apresenta picos endotérmicos em torno de 40 a 200°C, associados à perda de água livre e picos endotérmicos em torno de 400 a 850°C, associados à desidroxilação do material argiloso. Isto é, perda do grupo OH ligado a Al e Si, conforme também se observa nos estudos de Menezes *et al.* (2003), VISWABASKARAN *et al.* (2003), JAHAN *et al.* (2008) e MONASH *et al.* (2011).

Pelas curvas de DTG, nota-se que as reações ocorrem de forma lenta e gradual. Nota-se ainda que o material apresenta perda de massa total de aproximadamente 9,1%, desde o início do aquecimento por meio da perda de água livre até o final da banda associada à desidroxilação do material argiloso. Menezes *et al.* (2003) relaciona isso à eliminação da matéria orgânica presente na amostra, que não possui uma temperatura característica de combustão, já que sua combustão (temperatura e cinética) depende da forma como está presente e associada ao material.

Na amostra de *ball clay* tratada a 200°C, notamos que a curva de TGA apresenta picos endotérmicos em torno de 40 a 200°C, associados à perda de água

livre, com perda de 1,88% de sua massa; e por volta de 300 a 850°C, há perda de 7,18% associados à perda do grupo OH com as reações ocorrendo de forma mais expressiva se comparada às demais, com perda total de aproximadamente de 9,06% de massa.

Na argila tratada a 400°C, conforme ocorrido na amostra tratada a 200°C, ocorre o mesmo processo de perda de massa logo no início do procedimento, 1,11% entre 40 a 200°C, e uma perda mais significativa de 6,00% entre 400 a 800°C, totalizando 7,11% de perda de massa no processo.

Na amostra tratada a 600°C, a perda de massa acontece de forma mais discreta, principalmente em função do tratamento térmico aplicado, observa-se que a perda de massa já não é tão significativa entre 40 a 200°C, com 0,49%. No entanto, permanece uma queda constante de 200 a 300°C, com 0,31%, e uma queda mais significativa entre 400 a 600°C com 0,78%, totalizando apenas 1,58% em toda a análise.

As argilas tratadas a 800°C e 900°C apresentam um decréscimo na massa de forma mais linear durante todo o processo, uma vez que a redução da água livre presente na amostra já acontece no tratamento térmico, implicando em uma menor perda ao longo da análise, a porcentagem de massa perdida acontece de forma mais gradual e totalizando em 1,50% e 0,909%, respectivamente.

A amostra de argila *ball clay* intercalada com acetato de potássio permanecem com perda de 12,79%, massa entre 40 a 200°C, associado à perda de água livre, ocorrendo o pico mais expressivo entre 300 a 400°C, com 10,85% de perda decorrente da desidroxilação do material argiloso; e segue de forma mais gradual até o fim do processo, com 5,02% de perda, totalizando aproximadamente 28,66% no processo. Para a argila intercalada e tratada a 200°C, nos mesmos intervalos da argila intercalada, contudo, ocorre o decréscimo mais expressivo de 30,74% de sua massa ao longo do processo.

O acetato de potássio influencia diretamente na antecipação do ponto de desidroxilação do material, caindo para mais da metade das demais argilas sem a substância, atribuído à superposição de dois fenômenos: a queima do acetato de potássio e o início do processo de desidroxilação da caulinita (OLIVEIRA, 2012). Gardolinski (2001) descreve a queima do acetato como altamente exotérmica, o que pode mascarar o processo de desidroxilação na argila.

Oliveira (2012), nos seus estudos com caulinita natural e intercalada com acetato de potássio, encontrou nas amostras *in natura* um pico endotérmico em 53°C, acompanhado de perda de 2,98% de massa (relacionado à eliminação da água de adsorção/absorção); um pico endotérmico em 500°C, com perda de massa de 9,36% (correspondente ao processo de desidroxilação); e um pequeno pico exotérmico em 950°C (relacionado com a nucleação da mulita). Para as amostras intercaladas, a análise térmica revela um pico endotérmico em 70°C acompanhado de perda de 5,80% de massa atribuída à perda de água; em seguida, observa-se um grande pico exotérmico em 360°C, acompanhado de uma perda de massa de 16,02%.

Miranda (2014) observou nos seus estudos com argila caulinitica natural e foi calcinada a 550°C, não foram observados picos de energia até esta temperatura, porém, a partir de 600°C, o material sofre as transformações em outras fases características da sua estrutura.

4.6 POTENCIAL ZETA (ζ)

O potencial zeta (ζ) é o potencial eletrostático da interface entre as camadas compacta e difusa. A determinação do potencial ζ é importante para avaliar a estabilidade cinética das suspensões (GUTERRES *et al.*, 2007).

Decidiu-se analisar o potencial zeta das amostras natural, intercalada, tratada a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 900°C que apresentaram os seguintes resultados representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado Potencial Zeta.

Amostras	Potencial Zeta
Natural	-69,3 mV
Intercalada	-42,3 mV
200°C	-79,2 mV
400°C	-77,8 mV
600°C	-68,6 mV
800°C	-45,4 mV
900°C	-58,9 mV

Fonte: Dados da pesquisa (2020).

Para as amostras analisadas, as que apresentaram os menores valores de potencial zeta foram a amostra que recebeu tratamento térmico a 200°C e a amostra

natural, com valores na grandeza de -79,2 e -69,3 mV, respectivamente. Diante disso, essas amostras apresentam uma menor estabilidade cinética, sendo sua dispersão menos estável, logo, prevê-se uma maior facilidade de segregação das partículas. A amostra intercalada também apresenta valor de potencial zeta baixo, porém, maior que as das demais amostras analisadas.

Nos estudos apresentados por Piccinini (2013), com argila cauliníticas, caulinítica-esmectítica e esmectítica, os valores de potencial zeta das partículas apresentados encontram-se no intervalo de -22,9 mV a -45 mV. Quando as amostras foram submetidas à alteração do pH, variando de 2 a 12, as argilas cauliníticas exibiram valores de potencial zero entre 30 a -38 mV. Piccinini (2013) observa que quando os cátions forem substituídos por íons Na⁺, K⁺, Li⁺ ou NH₄⁺, consequentemente ocorrerá um aumento do potencial zeta e as forças de atração entre as partículas são superadas pelas de repulsão da dupla camada elétrica, levando à suspensão à defloculação. A viscosidade cai e a tensão inicial tende a se torna menor.

Girardi (2013) analisou argila caulinítica natural e intercalada com agentes tensoativos, a partir do qual obteve valores de ponto de carga zero igual a -42,3 mV para a amostra natural e variando de 35,7 mV a -49,4 mV para as amostras intercaladas. O autor ainda detalha que a carga negativa já era esperada, uma vez que a hidratação dos cátions intralamelares tornam disponíveis os íons oxigênio e hidroxila das lâminas de silicato e hidróxido, ou podendo ainda ser possível em decorrência da deficiência de cargas positivas, função das substituições isomórficas no retículo cristalino dos argilominerais.

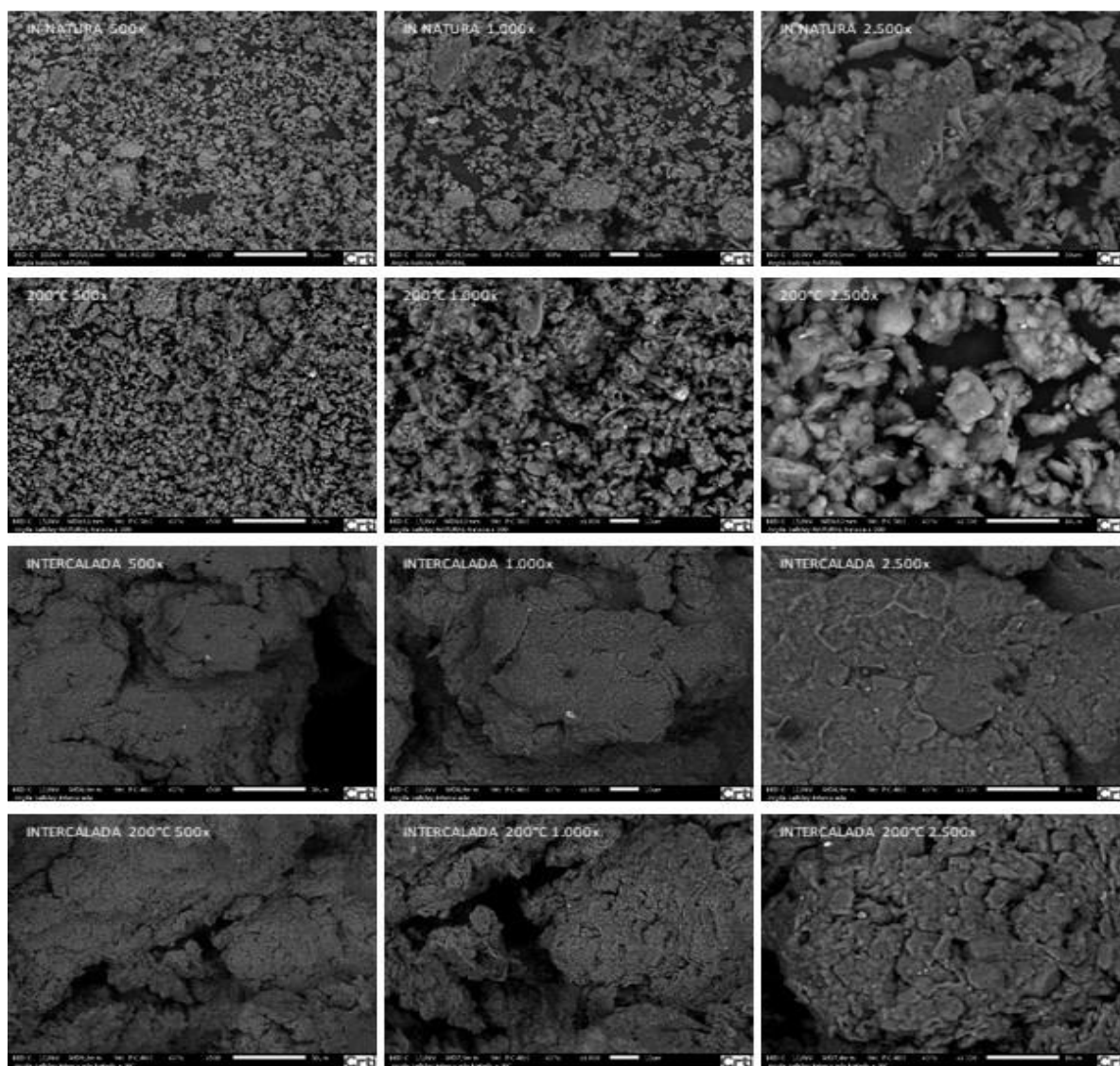
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

A análise de MEV foi realizada para a argila *ball clay in natura*, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C, conforme exposto na Fig. 15, a fim de verificar as alterações morfológicas.

A morfologia característica de argila com alto teor de caulinita tem sua apresentação na forma de cristais pseudo-hexagonais e em forma de lamelas com bordas irregulares (SILVA e SILVA, 2013). Oliveira (2012) e Gardolinski *et al.* (2001) também verificam nas suas análises a presença de cristais pseudo-hexagonais na

forma de pilastras e cristais de formato lamelar, conforme observado nas amostras de argila *in natura* e tratada a 200°C, em que apresentam cristais com cantos definidos e ângulos próximos de 120°C.

Figura 15 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de argila *ball clay in natura*, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.



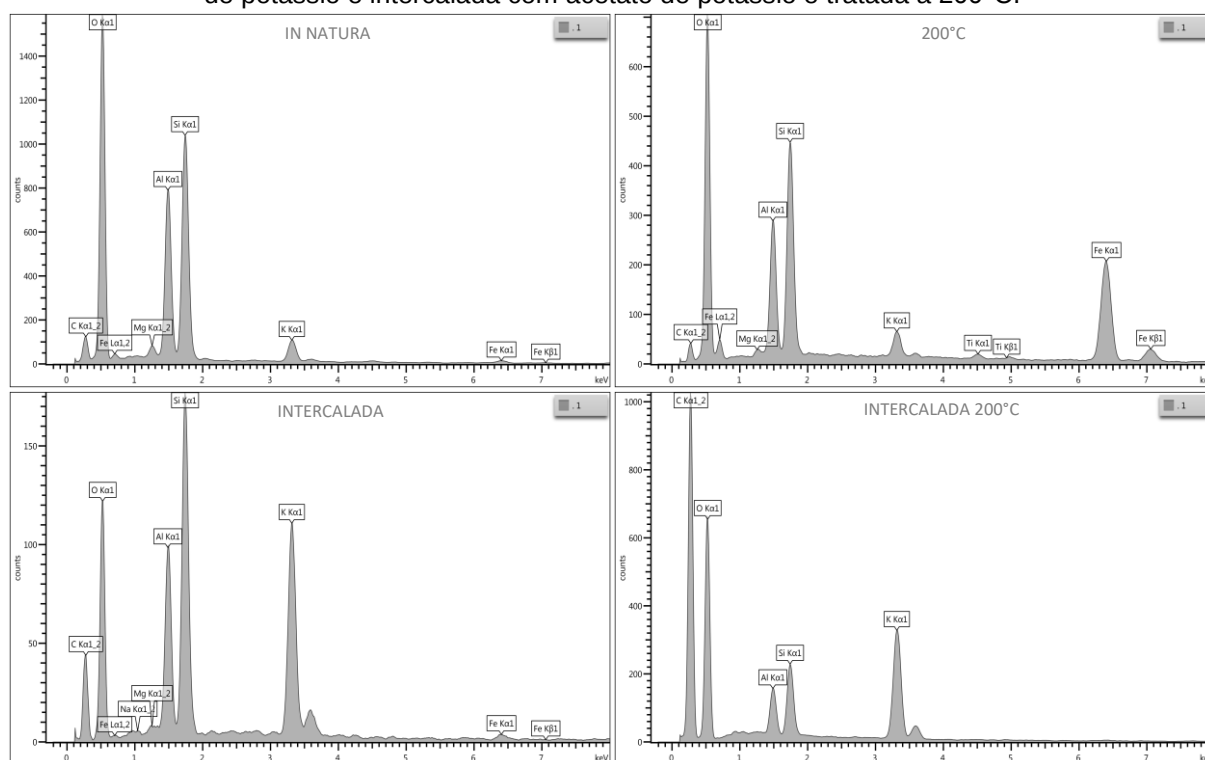
Fonte: Dados da pesquisa (2021).

A partir das amostras intercaladas com acetato de potássio, é possível visualizar claramente mudanças na morfologia dos cristais da matriz. Nessas amostras, os cristais se apresentam de forma mais agrupadas, com os cantos e as bordas um pouco menos definidos, mais arredondados, unidos uns aos outros,

formando uma espécie de matriz, resultante da presença do acetato de potássio que foi intercalado. O processo de moagem para realização da intercalação foi o responsável pelo arredondamento dos cantos dos cristais e esfoliação dos pilares como observa (OLIVEIRA 2012).

4.8 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DE RAIOS X

Figura 16 – EDS das amostras de argila *ball clay in natura*, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

A Figura 16 mostra os resultados da análise quantitativa elementar para a argila *ball clay in natura*, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C.

As análises por EDS mostram resultados compatíveis com a composição química da caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2) e mica ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$). Os gráficos são caracterizados por picos de silício (Si), alumínio (Al), com intensidades próximas, potássio (K) e oxigênio (O) como os principais constituintes da estrutura da argila, que somado aos outros elementos definem um argilomineral em consonância com os resultados obtidos nos difratogramas de raios x. Nas argilas intercaladas, é

possível notar a alteração na intensidade dos picos e o percentual dos elementos principais e do carbono, evidenciando as mudanças cristalinas observadas nas imagens de MEV.

4.9 ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas as amostras *in natura*, amostra intercalada, amostra intercalada e tratada a 200°, e das amostras tratadas termicamente, escolheu-se a amostra com as características químicas mais promissoras: a argila tratada a 200°.

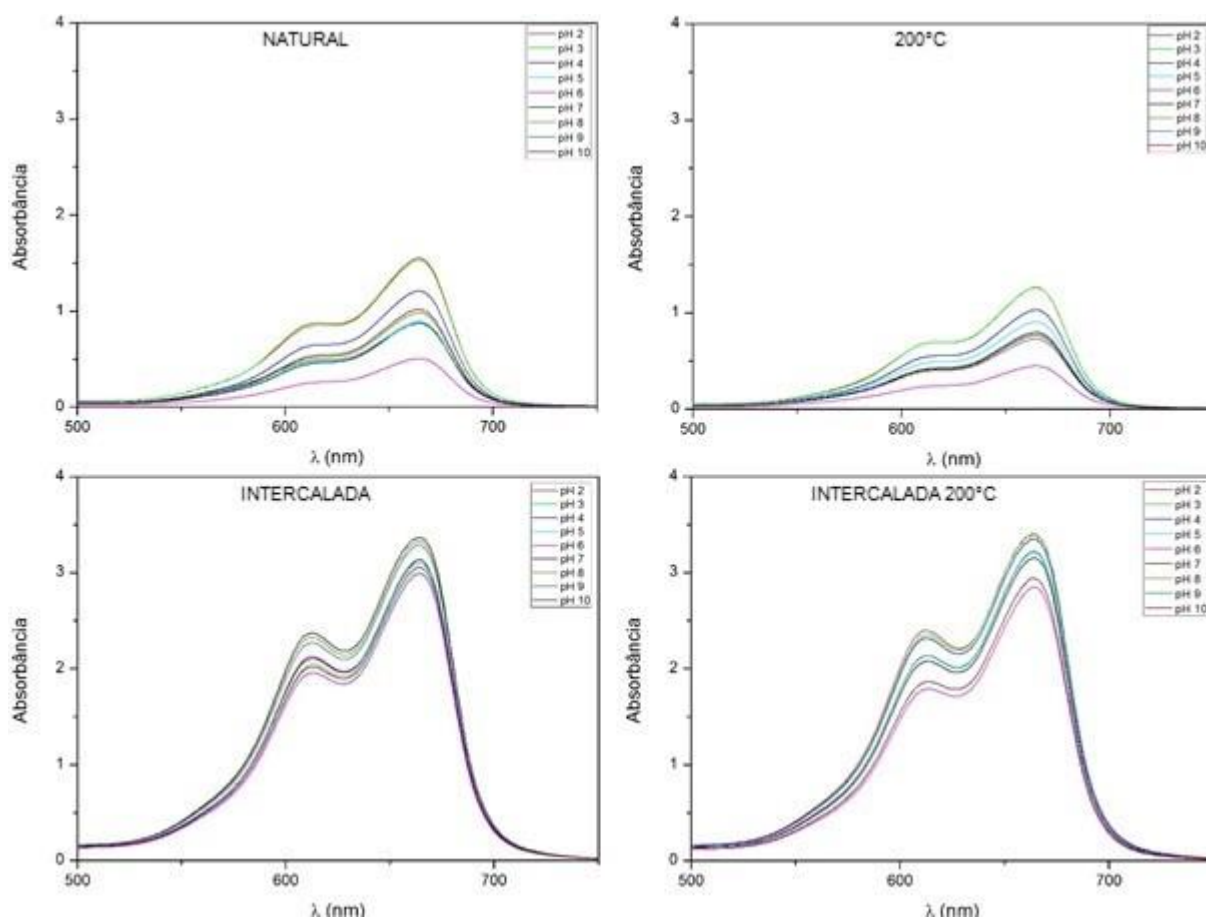
4.9.1 Adsorção com variação de pH

A Figura 17 exibe os espectros de adsorção do corante azul de metileno para as amostras analisadas com a variação de pH da solução de 2 a 10 para o comprimento de onda de 0 a 750nm.

Os estudos apresentados por Vimonses *et al.* (2009) mostram que o pH da solução é um dos parâmetros que mais influenciam o processo de adsorção de corantes em argilas. De acordo com a pesquisa, sob condições de pH ácido, normalmente o processo apresenta maior estabilidade devido à interação eletrostática entre a superfície da caulinita presente nas argilas e as moléculas do corante. Para Ghosh e Bhattacharyya (2002), com o aumento do pH a superfície do argilomineral é modificada, e está diretamente associado ao aumento gradual da adsorção do MB em valores de pH acima de 4,0.

Conforme visualizado nos gráficos, a maior absorção do corante azul de metileno na argila *ball clay* acontecem nas amostras *in natura* e na tratada a 200°C em soluções com pH próximo a 6 que apresentam menor absorbância, ou seja, maior transmitância da luz, indicando uma maior descoloração da solução.

Figura 17 - Espectro na região do visível para as amostras de argila *ball clay* natural, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C com variação de pH da solução.



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

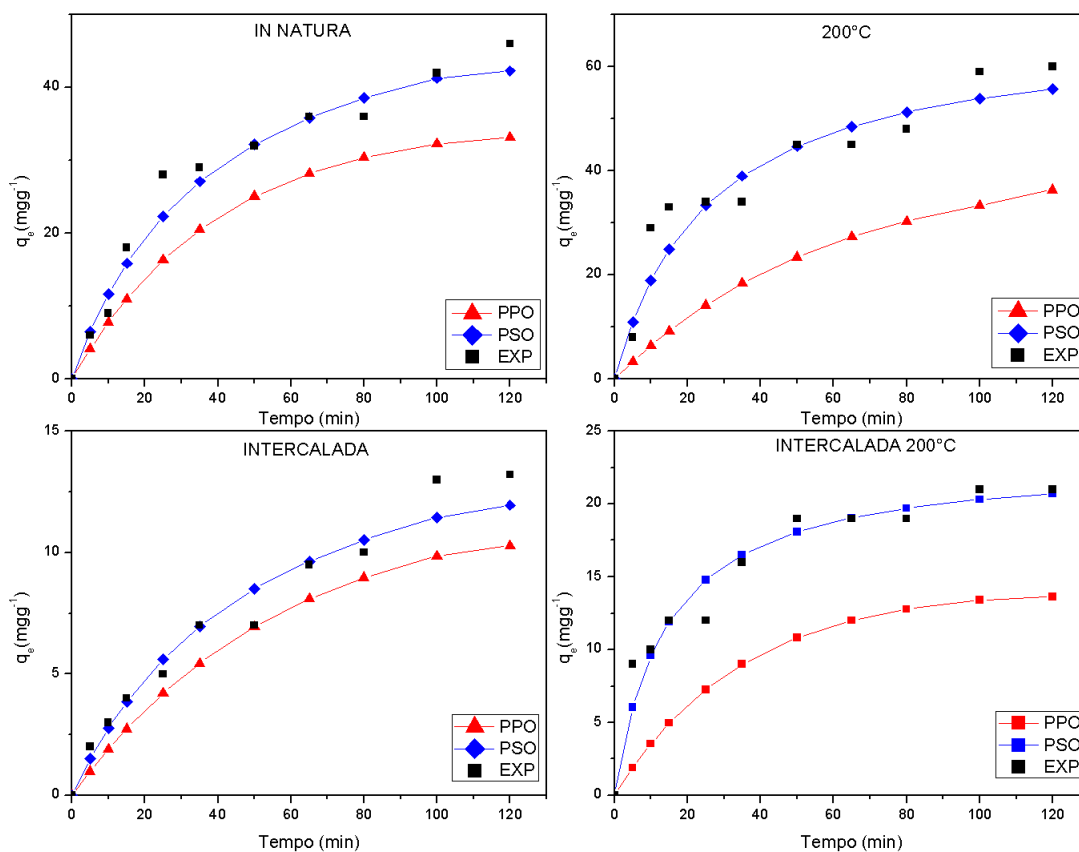
Os resultados apresentados estão em consonância com as análises do ponto de carga zero das amostras que apresentam maior PCZ para as amostras intercaladas tratadas a 200°C (PCZ=5,88). E, conforme discutido anteriormente, em valores de pH superiores ao valor do PCZ, a carga superficial da argila será negativa, favorecendo a adsorção de substâncias catiônicas, em outras palavras, para pH=6 a adsorção do corante azul de metileno tende a ocorrer de forma mais favorável.

Observa-se que a adsorção não acontece de forma mais eficiente para os maiores pH, 10 e 9, por exemplo, isso é observado por Oliveira (2012). Ele explica que a queda da adsorção em $\text{pH} > 8,0$ pode ser atribuída às mudanças no ambiente interlamelar da amostra, principalmente nas amostras intercaladas, uma vez que os cátions alcalinos do acetato de potássio passam a competir com os dos corantes pelos sítios ativos da superfície da argila.

4.9.2 Cinética de adsorção

Foram investigadas as características da cinética de adsorção do corante MB com as amostras em estudos aplicando os dois modelos cinéticos mais usuais: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aplicados aos dados experimentais, para os sistemas adsortivos MB/*ball clay* natural, MB/*ball clay* tratada a 200°C, MB/*ball clay* intercalada com acetato de potássio e MB/*ball clay* intercalada com acetato e tratada a 200°C. Foram construídos gráficos de q_e (mg g⁻¹) pelo tempo (min) e plotados os modelos nos dados experimentais das amostras, conforme visualizado na fig. 18. O tempo mínimo necessário para o sistema atingir o equilíbrio é em torno de 90 minutos para as quatro amostras de argila, conforme o observado nos estudos realizado por Oliveira (2012) com uso de caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.

Figura 18 - Modelos cinéticos de adsorção na remoção do corante MB de solução aquosa para argila *ball clay* natural, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C. Condições: Temperatura 25±1 °C, 220,0 mg de amostra, pH = 6,0, variação do tempo de contato 5-120 min.



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Para todas as amostras o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram os que melhor se ajustaram aos dados da argila natural, argila tratada a 200°C e das argilas intercalada. A verificação foi realizada pela comparação entre os coeficientes de determinação (R^2) e pelo menor valor do chi-quadrado (χ^2) para ambas as amostras, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetro cinéticos para remoção do corante MB de solução aquosa para argila *ball clay* natural, tratada a 200°C, intercalada com acetato de potássio e intercalada com acetato de potássio e tratada a 200°C. Condições: Temperatura 25±1 °C, 50,0 mg de amostra, pH = 6,0, variação do tempo de contato 5-120 min

Modelos cinéticos de adsorção – Parâmetros				
Pseudo-primeira ordem	$q_{e(exp)}$	$q_{e(calc)}$	R^2	χ^2
Argila natural	42	31,52	0,89	121,90
Argila tratada a 200°C	59	39,77	0,93	186,64
Argila intercalada	8	6,36	0,83	47,95
Argila inter. e tratada a 200°C	21	12,26	0,84	319
Pseudo-segunda ordem	$q_{e(exp)}$	$q_{e(calc)}$	R^2	χ^2
Argila natural	42	42,84	0,99	0,86
Argila tratada a 200°C	59	55,45	0,99	0,97
Argila intercalada	8	8,21	0,99	0,88
Argila inter. e tratada a 200°C	21	20,54	0,94	0,96

Fonte: Dados da pesquisa (2021).

4.10 Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

O efeito da temperatura na remoção do corante azul de metileno pela adsorção em argila do tipo *ball clay* natural foi investigado por meio da determinação dos parâmetros termodinâmicos da energia livre de Gibbs (ΔG , kJmol^{-1}), alteração de entalpia (ΔH , kJmol^{-1}) e mudança de entropia (ΔS , $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Os parâmetros intitulados fornecem as informações sobre a espontaneidade e o calor no processo de adsorção (TAN *et al.*, 2009; SILVA, 2019).

Kumar e Barakat (2013), assim como Silva (2019), afirmam que para valores negativos do ΔH , entende-se que o processo adsorptivo acontece de forma exotérmica. Com relação ao ΔS , eles descrevem que valores positivos refletem um aumento na

desordem durante o processo de adsorção na interface sólido-líquido. Rahmani *et al.* (2020) indica que valores negativos de ΔG demonstram que a adsorção no sistema ocorreu de forma espontânea sendo termodinamicamente favorável.

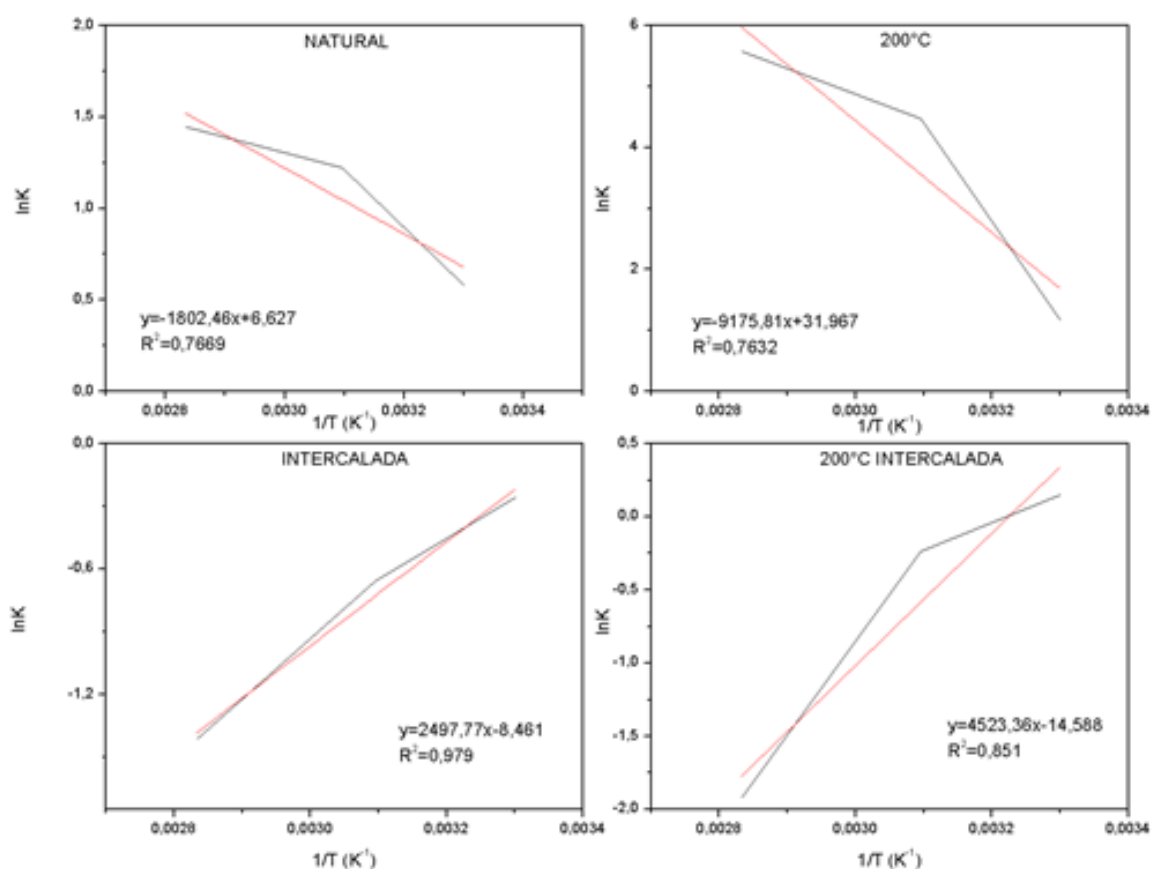
Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 7 e a análise gráfica de $\ln K$ versus $1/T$ encontra-se na Figura 19 para as amostras estudadas.

Tabela 7 – Parâmetros Termodinâmico de adsorção de AM na amostras de argila estudadas. . Condições: 100,0 mg de amostra, pH = 6,0.

Amostras	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)		
			30°C	50°C	80°C
Natural	55,097	14,986	-1,458	-3,286	-4,238
200°C	265,77	76,288	-2,954	-11,992	-16,365
Intercalada	-70,34	-20,776	0,644	1,77	4,152
200°C Intercalada	-121,28	-37,607	-0,367	0,637	5,650

Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Figura 19 – Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Os valores de ΔG° negativo para as amostras de argila natural e tratada termicamente a 200°C sugerem que para as três temperaturas o processo de adsorção do AM aconteceu no sistema de forma espontânea e termodinamicamente favorável, o que não acontece com a amostras intercaladas com o acetato de potássio.

O valor positivo de ΔS° para a amostra natural e para a amostra tratada termicamente a 200°C mostra um aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido durante o processo.

O processo ocorre de forma endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) para a amostra natural e para a tratada termicamente a 200°C, e de forma exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) para a amostra intercalada com acetato de potássio e amostra tratada a 200°C e intercalada com acetato de potássio. Inglezakis e Zorpas (2012) aferem que o valor de ΔH° para sorção física é menor do que 80 kJ mol^{-1} , e para o sistema de troca de íons o valor é abaixo de 40 kJ mol^{-1} .

Os valores de ΔH° obtidos neste estudo indicam que a remoção dos íons do azul de metileno pela argila *ball clay* aconteceram por meio do mecanismo de troca de íons para a amostra natural, intercalada e tratada termicamente a 200°C e intercalada. Para a amostra apenas tratada termicamente a 200°C, a remoção do corante AM ocorre por meio da sorção física.

A maior quantidade de adsorbato adsorvida em equilíbrio para os sistemas estudados aconteceram na temperatura de 80°C na argila natural tratada termicamente a 200°C, sendo 2.191,700 mg/g, seguida pela argila natural sem tratamento com 1.780 mg/g. As amostras de argila intercalada e intercalada e tratada a 200°C apresentaram a adsorção do AM em uma quantidade de 430 mg/g e 280 mg/g respectivamente.

O levantamento na literatura mostra que para a adsorção do corante azul de metileno com argilas encontramos como parâmetros termodinâmicos os valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul de metileno em argilas.

Argila	Nat.	ΔG° kJ/mol	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/(mol·K)	Var. Temp.	Ref.
Caulinita	Exo	-4.11 a -4.48	-0.235	+13.14	22-50	Nandi et. al (2008)
Caulinita	Endo	-0.27 a -1.72	+14.11	+48.13	25-55	Gopinathan et. al (2017)

Bentonita	Endo	-17.0 a -19.4	+9.21	+92.2	10-35	Hong et. al (2009)
Ilita c/ clorita	Exo	+0.318 a +1.42	-7.5	-27.4	10-50	Elmoubarki et. al (2015)

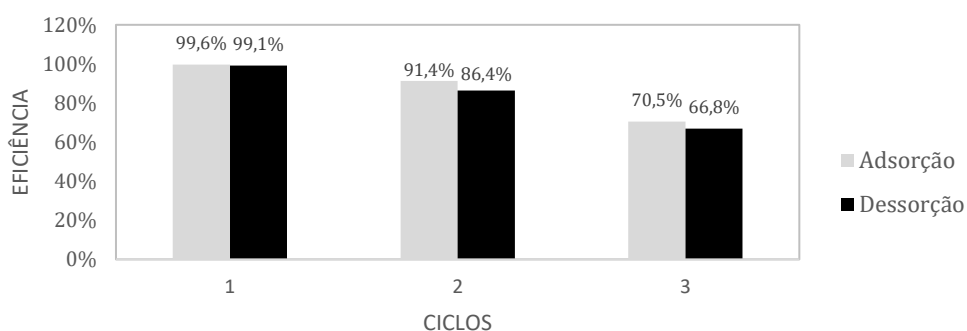
Fonte: Sakinomer et al. (2017) adaptada.

Quando comparamos esses dados com a literatura, conseguimos observar que os valores de entropia (ΔS°) para as amostras tratadas a 200°C são bem maiores, tanto para valores positivo como para negativo. Os valores de entalpia (ΔH°) para a argila sem tratamento se assemelham com o encontrado para argila caulíníticas, assim como o valor para energia livre de Gibbs, porém, em temperaturas bem maiores que as observadas nos outros estudos.

4.11 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Considerando a problemática dos sistemas absorventes, principalmente no que tange a redução geral dos custos dos procedimentos adsorptivo, bem como a necessária proteção do meio ambiente, estudou-se a capacidade de reutilização da argila *ball clay* na adsorção do corante azul de metileno. Nesse parâmetro, um fator importante para decisão de reutilizar um absorvente é sua capacidade de dessorver os poluentes absorvidos anteriormente e continuar apresentando um bom índice de adsorção.

Figura 20 – Eficiência dos processos de adsorção e dessorção do corante azul de metileno em argila *ball clay* tratada termicamente a 200°C. Condições: Temperatura 80°C, 100,0 mg de amostra, pH = 6,0, tempo de contato 180 min.



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

No sistema de adsorção atual, conforme realizado por Rahmani *et al.* (2020) optou-se pela solução de HCl como um agente de dessorção, devido ao baixo custo e eficiência para a remoção de azul de metileno da argila *ball clay*. Neste contexto, a Fig. 20 mostra que o adsorvente de argila *ball clay* após três etapas de reciclagem ainda tem a capacidade de adsorção aceitável.

4.12 COMPARATIVO DE ADSORÇÃO COM OUTRAS ARGILAS

Vários estudos apresentam o comportamento dos mais diferentes tipos de argila, natural ou modificada, no processo adsorptivo do corante azul de metileno. Nesse contexto, a tabela 9 apresenta o comparativo das argilas encontradas na literatura na adsorção do AM com os resultados da amostra mais promissoras desta pesquisa: a argila *ball clay* tratada termicamente a 200°C nas condições de pH 6 e temperatura a 80°C.

Tabela 9 – Comparativo de adsorção de azul de metileno em argila.

Argila	Eficiência (%)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Ref.
Ballclay modificada	99,60	2.191,70	Dados da pesquisa (2021)
Biotita modificada	-	2.125,70	Liu <i>et al.</i> (2011)
Montmorillonita modificada	-	1.994,38	Shi <i>et al.</i> (2013)
Esmectita	-	1.843,46	Wang <i>et al.</i> (2013)
Marroquina purificada	-	500	Mouzdahir <i>et al.</i> (2010)
Betonita modificada	99	-	Anirudhan <i>et al.</i> (2009)
Betonita argelina modificada	91,65	-	Bellir <i>et al.</i> (2010)
Caulim modificada	100	-	Abd El-Latif <i>et al.</i> (2010)
Ghassoul	90-99	-	Elass <i>et al.</i> (2010)

Fonte: Kausar *et al* (2018) e Adeyemo (2017) adaptada.

5 CONCLUSÃO

Os estudos de caracterização das amostras de argila *ball clay* natural e intercalada com acetato de potássio da região de Oeiras – PI, investigando a sua capacidade adsortiva na remoção do corante azul de metileno, permitiram concluir que:

Os principais constituintes mineralógicos do material argiloso analisado é a caulinita, o quartzo e a mica. Os resultados de potencial zeta mostram uma menor estabilidade cinética, prevendo uma maior facilidade de segregação das partículas. O estudo do ponto de carga zero (PCZ) mostrou que a argila tem superfície negativa, estando em consonância com os obtidos pela literatura.

A ativação térmica provocou mudança relacionadas à intensidade dos picos da caulinita, que na amostra natural apresenta o pico do plano d_{001} com intensidade de 157,64, passando a ter intensidade de 161,94. Já os picos dos planos d_{002} e d_{203} com valores de 118,75 e 26,57, respectivamente, passaram a apresentar picos mais elevados com 143,20 e 38,96. O tratamento térmico não apresentou transformações maiores no material.

A intercalação aconteceu de forma satisfatória, ficando evidenciada pelas caracterizações, principalmente pelas análises de difração de raios X. Para a amostra apenas intercalada, observou-se a formação de um novo pico de quartzo em $6,3^\circ$ (2θ) com espaçamento basal de 14,03 Å. Na amostra tratada a 200°C e intercalada posteriormente, notou-se picos de mica, com deslocamento no pico d_{004} antes em $19,48^\circ$ (2θ) para um ângulo mais baixo em $17,95^\circ$ (2θ).

O corante interagiu com ambas as amostras (natural e intercalada) na interface sólido/líquido, quando suspenso em solução aquosa. Foram aplicados dois modelos cinéticos para ajustes aos dados experimentais da *ball clay* natural, tratada termicamente e intercalada, e o que melhor se ajustou foi o modelo de pseudo-segunda ordem, por demonstrar um maior valor no coeficiente de determinação. Dessa forma, calculou-se o tempo mínimo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, sendo aproximadamente 90 minutos para as quatro amostras analisadas.

Os parâmetros térmicos admitem reações espontâneas e endotérmico para as argilas que não passaram pelo processo de intercalação, bem como um aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido. As argilas intercaladas o processo adsortivo ocorre de forma não espontâneo e exotérmico.

A maior quantidade de azul de metileno adsorvido aconteceu a uma temperatura de 80°C na argila natural tratada termicamente a 200°C, um total de 2.191,700 mg/g. Em três ciclos, a mesma amostra apresentou eficiência de adsorção de 70,5% e de dessorção de 66,8%.

Nesses parâmetros, as amostras de argila *ball clay* natural, ativada termicamente e intercalada podem ser eficazes na remoção do corante azul de metileno em relação a outros adsorventes.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica.**, 48: 34-37, 2002.
- AL-Othman, Z. A.; Ali, R.; Naushad, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, vol. 184, pages 238-247, 2012.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 102 p. (Mestrado em Agroquímica) -Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- ANIRUDHAN, T.S.; SUCHITHRA, P.S.; RADHAKRISHNAN, P.G. **Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions**, Appl. Clay Sci. 43 (2009) 336–342.
- ANTUNES, E.C. E. S.; PEREIRA, J. E. S.; FERREIRA, R. L. S.; MEDEIROS, M. F. D.; BARROS NETO, E. L. Remoção de Corante Textil Utilizando a Casca do Abacaxi como Adsorvente Natural. **Holos**, Ano 34, Vol. 03, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: solo: determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2016a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6592**: rochas e solos. Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180**: solo: determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: solo: análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9781**: peças de concreto para pavimentação: especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2013.

AYODELE, O. B. Effect of phosphoric acid treatment on kaolinite supported ferrioxalate catalyst for the degradation of amoxicillin in batch photoFenton process. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 74–83, 2013.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 124, p. 125–132, 2005.

AZZOLINI, J. C. **Contribuição da Poluição Física, Química e Bioquímica nas Águas do Rio do Peixe pelo Afluente Rio do Tigre**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

BERGAMIN FILHO, H.; KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; ROCHA, F. R. P. **Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível**. Centro De Energia Nuclear Na Agricultura. Universidade De São Paulo, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros - Polímeros e polimerização I**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: fundamentos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

CARTAXO, J. M.; BASTOS, P. DE M.; SANTANA, L. N. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de novas ocorrências de argilas plásticas (ball clays) do nordeste do Brasil para uso em cerâmicas refratárias. **Cerâmica**, 338-344, 2016.

Castro, A. S.;* Franco, C. R.; Cidade, M. J. A. Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. **Rev. Virtual Química**, Vol. 10 No. 5, 2018.

CHANTAWONG, V.; HARVEY, N. W.; BASHKIN, V. N. **Comparison Of Heavy Metal Adsorptions By Thai Kaolin And Ballclay, Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 148, issue 1/4, pp. 111-125, 2003.

CHEN, X. et al. Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by β -Bi₂O₃ particles under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 172-177, 2016.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção Do Ponto De Carga Zero De Materiais Adsorventes. **Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar UNICESUMAR**, Centro Universitário Cesumar, Editora CESUMAR, Maringá, 2013.

DODD, A. E. **Dictionary of ceramics**, Third Edition Revised and Updated by David Murfin. London: The Institute of Materials; 1994.

DUARTE, T. I. M. **Espectroscopia in situ no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões activados**. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2014,

DUDKIN, B.; LOUKHINA, I. V.; AVVAKUMOV, E. G.; ISUPOV, V. P. Application of mechanochemical treatment to disintegration of kaolinite with sulphuric acid. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 12, p. 327–330, 2004.

El Mouzdahir, Y.; Elmchaouri, A.; Mahboub, R.; Gil, A.; A. Korili, S. **Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals**. Desalination 250 (2010) 335–338.

ELMOUBARKI, R., Z. MAHJOUBI, F.; H. TOUNSADI, J. **Moustadraf, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics**, Water Resour, 2015. 16–29.

FAUST, G. T. **Staining of Clays Minerals as a Rapid Means of Identification in Natural and Beneficiated Products**. United States Bureau of Mines Report of Investigations, p. 3522, 1940.

FERNANDES, N. C. **Estudo ecotoxicológico de corante têxtil e remediação por Fenton e Fenton-like** [manuscrito] / Neemias Cintra Fernandes. - 2018. xvii, 83 f. Orientador: Prof. Dr. Ricardo Neves Marreto. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Faculdade Farmácia (FF), Programa de Pós-Graduação em Inovação Farmacêutica, Goiânia, 2018.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**. São Paulo, n. 7, pp. 74-98, nov. 2008/abr. 2009.

GARDOLINSKI J. E. 2001. **Compostos de intercalação derivados da caulinita**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 185p.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, 20: 295-300, 2002.

GIESEKING, J. E., JENNY, H. Behavior of polyvalent cations in base exchange. **Soil Science**, 42, 273-280, 1936.

GIRARDI, F. **Modificação Superficial De Argila Caulínica: Oclusão De Agentes Tensoativos**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

GOPINATHAN, R.; BHOWAL, A.; GARLAPATI, C. **Thermodynamic study of some basic dyes adsorption from aqueous solutions on activated carbon and new correlations**, J. Chem. Thermodyn, 2017. 182–188.

GUARATINI, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. **Corantes Têxteis**, Química Nova, vol 23, 2000.

GUPTA V. K. & SUHAS. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management.**, 90: 2313-2342.

GÜRSER, A. et al. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 131, n. 1/3, p. 217- 228, Apr. 2006.

GUTERRES, S.S.; ALVES, M.P.; POHLMANN, A.R. Polymeric nanoparticles, nanospheres and nanocapsules, for cutaneous application. **Drug Target Insights**, v.2, p.147-157, 2007.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 154, n. 1/3, p. 234-244, 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. **Process Biochemistry.**, 34: 451-465, 2000.

HONG, S.; WEN, C.; HE, J., GAN, F.; S. HO, Y. **Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite**, J. Hazard. Mater, 2009. 630–633.

HUNGER K. **Industrial dyes - chemistry, properties, applications**. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

INGLEZAKIS, V.J.; ZORPAS, A.A. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. **Desalination Water Treatment**, v.39, p.149–157, 2012.

JACOMINE, P.K.T. *et al.*. **Levantamento exploratório – reconhecimento de solos do Estado do Piauí**. Rio de Janeiro. EMBRAPA-SNLCS/SUDENE -DRN. 1986. 782 p ilust.

JAHAN, S. A.; PARVEEN, S.; AHMED, S. Z. **Studies on the physico-chemical properties of ceramic tiles produced from locally available raw materials**. Bangladesh J Sci Ind Res 43:77–88, 2008.

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVEDA, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. **Dyes adsorption using clay and modified clay: A review**, Journal of Molecular Liquids 256 (2018) 395–407.

KUMAR, R.; BARAKAT, M.A. **Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel**. Chemical Engineering Journal, v. 226, p.377-383, 2013.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S.G; DURÁN, N. Novas tendências do tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1. P. 72 – 78, 2002.

LEAL, C. C. A.; SILVA, V. L.. **Avaliação da remoção do corante REMAZOL BLACK B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. 2003. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LIMA, P. E. A.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; NEVES, R. F. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. **Cerâmica**, v. 59, p. 317–325, 2013.

LIU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. **Effect of biotite content of hydrogels on enhanced removal of methylene blue from aqueous solution**, *Ionics* 17 (2011) 535–543.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, 263: 542-547. 2003.

LUCENA, J. E. **Adsorção de corantes têxteis por carvão ativado preparado a partir do aguapé** (*Eichhornia crassipes*) / Julio Evangelista de Lucena. – São Luís, 2014.

LUZ, A. B., MAGALHÃES BALTAR, C. A., COELHO, J. M., CABRAL JÚNIOR, M., BEZERRA, M. S. (2007). **Relatório técnico de visita a minas de vermiculita e argila plástica do Piauí**. M. S. RV 2007-005-00, CETEM, 2007.

LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do Caulim**: ênfase na indústria do papel. Série Rochas e Minerais Industriais. CETEM, 2000.

MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano. **Cerâmica**, 49, 120-127, 2003.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas plásticas do tipo “Ball Clay”. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3 (2014) 118–124.

MIRANDA, E. S. **Argila Caulinita Da Região Norte Do Brasil: Caracterização E Aplicação Como Adsorvente De Compostos Orgânicos (Btx) E Oxiânions De Cromo Hexavalente**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

MONASH, P.; NIWAS, R.; PUGAZHENTHI, G. **Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution**, *Clean Techn. Environ. Policy* 13 (2011) 141–151.

MOTTA, J. F. M. **Estudo da tipologia e caracterização geológico-tecnológica de depósitos de argilas plásticas brasileiras e o desenvolvimento de massas para cerâmica branca** (Processo Fapesp 03/13762-4). Inédito, p. 190. 2007.

MOTTA, J. F. M.; LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; BEZERRA, M. S.; CABRAL, M.; COELHO, J.M. **Argilas plásticas para cerâmica branca – Rochas e Minerais Industriais** – CETEM/2008, 2ª Edição, p 771-791.

MOTTA, J. F.M.; TANNO, L. C.; CABRAL JÚNIOR, M. Argilas Plásticas Para Cerâmica Branca No Estado De São Paulo - Potencialidade Geológica. **Revista Brasileira de Geociências**, 23(2):158-173, 1993.

NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; K. DAS, A.; MONDAL, B. **Purkait, Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of crystal violet dye using kaolin as an adsorbent**, Sep. Sci. Technol, 2008. 1382–1403.

Nethaji, S.; Sivasamy, A. **Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using activated carbon prepared from walnut shell biomass through alkali impregnation processes**, Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 16, pag. 361–368, 2014.

OLIVEIRA, F.M.; COELHO, L.M.; MELO, E.I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v.23, n.4, 2018.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás - GO** / Silze Pires de Oliveira. – 2012.

PICCININI, C. A. **Estudo do comportamento eletroforético e reológico de argilas em meio aquoso para processamento eletroforético de barbotinas**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Teses), Porto Alegre, 2013.

Rahmani, S., Zeynizadeh, B., Karami, S. **Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anioniccationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies**. Applied Clay Science 184 105391, Elsevier, 2020.

RAO, R. A. K.; KASHIFUDDIN, M. **Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays**. Arabian Journal of Chemistry (2016) 9, S1233–S12.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illionis: Chicago, 2004

RODRIGUES FILHO, G. M.. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita** / Geraldo Martins Rodrigues Filho. - Natal, 2012.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, S. W. K. **Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and. Applications Academic Press**, Second edition, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and desorption processes**. New York. John Wiley & Sons. 1984.

SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, J. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 1–7, 2012.

SAKINOMER, O.; A. HUSSEIN, M.; H.M. HUSSEIN, B. **Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K**, Arabian Journal of Chemistry, 2017.

SakinOmer, O.; Hussein, M. A.; Hussein, B. H. M.; ArbiMgaidi. **Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K**, Arabian Journal of Chemistry, 2017.

SANTOS, A. J. **Tratamento De Águas Contaminadas Com Corantes Azóicos Pela Aplicação De Processos Oxidativos Avançados Fotoquímicos, Eletroquímicos E Fotoeletroquímicos Utilizando Radiação UVA E Solar** / Alexandro Jhones Dos Santos. - 2018. 132f.: il. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de ciências exatas e da terra, Instituto de Química, Natal, 2018.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**, 2ed. Vol. 2. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda; 1992.

SETDETUR - Secretaria do Trabalho e do Desenvolvimento Econômico, Tecnológico e Turismo (2005). **Diagnóstico e Diretrizes para o Setor Mineral do Estado do Piauí**, Convênio no 004/2004 MME, p.149.

SHI, Y.; XUE, Z.; WANG, X.; WANG, L.; WANG, A. **Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels**, Polym. Bull. 70(2013) 1163–1179.

SILVA, A. J. F. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio**. 2019. 161f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SILVA, C.P; MARMITT, S; HAETINGER, C; STULP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho Bordeaux através de processo fotoquímico. **Eng. Sanit. Ambiente**, v. 13, n. 1, p. 73-77, 2008.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; **Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (Musa sp)**, Cad. Pesq., São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, J. O. **O estudo da montmorilonita como adsorvente de corantes em meio aquoso**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Química. Boa Vista, 2014.

SILVA, M. S.; SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n. 3, p. 54–70, 2013.

SOTILES, A. R. **Estudo De Diferentes Tratamentos Da Caulinita Para Possível Aplicação Como Adsorvente Do Corante Têxtil C.I. Reactive Blue 203**, Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Pato Branco, 2017.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6 - trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal Hazardous Materials**, v.164, p. 473-482, 2009.

TURABIK, M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. **Journal of Hazardous Materials**, n.158, p.52– 64, 2008.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 465–472, 2009.

VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F.D., BALASUBRAMANIAN, M. **Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures**. Ceram Int 29:561–571, 2003.

WANG, C.; HANYIN, L.; MINGFEI, L.; JING, B.; RUNCANG, S. **Revealing the structure and distribution changes of Eucalyptus lignin during the hydrothermal and alkaline pretreatments**. Sci. Rep., v. 7, n. 593, 2017. ISSN doi: 10.1038/s41598-017-00711-w

Wang, Y.; Wang, W.; Wang, A. **Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay**, Chem. Eng. J. 228 (2013) 132–139.

WILSON, I. R. **The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays**. Cerâmica, vol.44, n.287-288, pp.88-117, 1998.

YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. **Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v. 235, p. 153. 2004.