



**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

**USO DA PALIGORSQUITA NATURAL E MODIFICADA QUIMICAMENTE COMO
AGENTE DE ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA**

JONAS DE OLIVEIRA PEREIRA

**Orientador: Prof. Dr. GILVAN MOREIRA DA PAZ
Coorientador: Prof. Dr. ÉRICO RODRIGUES GOMES**

TERESINA-PI

2022

JONAS DE OLIVEIRA PEREIRA

**USO DA PALIGORSQUITA NATURAL E MODIFICADA QUIMICAMENTE COMO
AGENTE DE ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA**

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

Área de concentração: Síntese e caracterização de materiais

Orientador: Prof. Dr. GILVAN MOREIRA DA PAZ
Coorientador: Prof. Dr. ÉRICO RODRIGUES GOMES

TERESINA-PI

2022

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

Pereira, Jonas de Oliveira

P436u Uso da paligorsquita natural e modificada quimicamente como agente de adsorção do corante violeta de metila / Jonas de Oliveira Pereira. - 2023.
51 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, 2023.

Orientador : Prof Dr. Gilvan Moreira da Paz.

1. Palegorsquita. 2. Adsorção. 3. Violeta de metila. 4. Tratamento ácido.
I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Tanize Maria Sales CRB 3/1024

JONAS DE OLIVEIRA PEREIRA

USO DA PALIGORSQUITA NATURAL E MODIFICADA QUIMICAMENTE COMO
AGENTE DE ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA

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

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilvan Moreira da paz (Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. Wiury Chaves de Abreu (IFMA)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais pelo apoio e confiança em mim

A minha namorada Keila por toda a paciência e palavras de incentivo.

Ao meu orientador Dr. Gilvan Moreira da Paz pelos ensinamentos, e disponibilidade para comigo.

Ao meu Coorientado Dr. Érico Rodrigues Gomes pelos ensinamentos e fornecimento da matéria prima para confecção deste trabalho.

A minha irmã Rosana pelo apoio e incentivo.

Ao técnico de laboratório André pela disponibilidade em ensinar-me a fazer as análises de FRX.

Ao Técnico de laboratório da Universidade Federal do Piauí (UFPI) Bernardo por ter ajudado nas análises de Infravermelho.

A todas as pessoas que tiveram contribuição direta e indiretamente para este trabalho.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

Charles Chaplin

RESUMO

A paligorsquita $R_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ é um argilomineral que a cada dia vem ganhando destaque no cenário atual. Este material apresenta características intrínsecas que lhe conferem vastas aplicações tecnológicas. Neste trabalho a paligorsquita foi utilizada como meio para adsorção do corante Violeta de Metila (VM). A matéria prima, proveniente do município de Guadalupe-PI, foi modificada com ácido sulfúrico e ácido clorídrico com o intuito de potencializar as propriedades adsorptivas. Posteriormente fez-se a caracterização das duas amostras modificadas com ácidos, além, da amostra *in natura*. A paligorsquita foi caracterizada empregando as seguintes técnicas: Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Análise Termogravimétrica, Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectroscopia na região do Infravermelho e Potencial Zeta. Ao final do processo foram investigados os seguintes parâmetros de adsorção: termodinâmica, pH, massa do adsorvente, tempo de contato, potencial de carga zero além do teste de dessorção. Tal estudo permitiu verificar as condições ideais de adsorção do VM pela paligorsquita. Com a otimização destes parâmetros percebeu-se que os melhores resultados de adsorção foram obtidos com a paligorsquita *in natura*.

Palavras-chave: Paligorsquita; Adsorção; Violeta de metila; Tratamento ácido.

ABSTRACT

The palygorskite is a clay mineral that is highlighted every day in the current scenario. This material has intrinsic characteristics that confer vast technological applications. In this work, palygorskite was used as a medium for the adsorption of Methyl Violet (MV) dye. The raw material, from the municipality of Guadalupe-PI, was modified with sulfuric acid and hydrochloric acid in order to enhance its adsorptive properties. Recently, the characterization was modified by selecting the two samples from the sample. The palygorskite: Flu in the employment gravity region, the following X-Ray techniques, X-Diff, Therm Analysis in the X-Ray region of gravity, Differential Exploratory Analysis, Differential Scanning Calorimetry, Spectroscopy and Zeta Potential. At the end of the process, the following adsorption parameters were investigated: adsorbent thermodynamics, contact time in addition to the adsorption test. Such study link as VM ad conditions by palorsquita. With the optimization of the results obtained in terms of results, the best results obtained were obtained with the choice of nature.

Keywords: : Palygorskite; Adsorption; Methyl Violet; acid treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura da argila quanto a ordenação de camadas	19
Figura 2 – Estrutura em camadas da paligorsquita	21
Figura 3 – Localização do município de Guadalupe-PI	24
Figura 4 – Estrutura química do Violeta de Metila	25
Figura 5_ Estrutura 2:1 da paligorsquita	26
Figura 6 – Paligorsquita <i>in natura</i>	29
Figura 7 – Fluxograma de ativação ácida	31
Figura 8 – Processamento e caracterizações	31
Figura 9 – TG e DTG da paligorsquita <i>in natura</i>	36
Figura 10 – DSC da paligorsquita <i>in natura</i>	37
Figura 11 – FTIR da paligorsquita <i>in natura</i>	37
Figura 12 – Difratoograma da paligorsquita <i>in natura</i> e modificada.....	40
Figura 13 – FTIR-PTHCl	41
Figura 14 – FTIR-PTHSO	41
Figura 15 – Efeito da massa da paligorsquita.....	42
Figura 16 – Efeito do pH.....	43
Figura 17 – Potencial de carga zero.....	44
Figura 18 – Efeito do tempo de contato.....	45
Figura 19 – Dessorção	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos presentes em argilas	18
Tabela 2 – Classificação quanto a dimensão de partícula	18
Tabela 3 – Classificação dos argilominerais com estrutura 1:1 e 2:1	20
Tabela 4 – Aplicação da paligorsquita como substrato adsorvente	23
Tabela 5 – Tratamento químico com ácido	27
Tabela 6 – Condições Experimentais otimizadas de adsorção	33
Tabela 7 – Composição química da paligorsquita	34
Tabela 8 – Análise de potencial zeta	35
Tabela 9 – Faixa de temperatura e porcentagem de perda de água	36
Tabela 10 – Bandas características da paligorsquita	38
Tabela 11 – Composição química das amostras tratadas com HCl	39
Tabela 12 – Composição química das amostras tratadas com H ₂ SO ₄	39
Tabela 13 – Análise de potencial zeta PTHCl	42
Tabela 14 – Análise de potencial zeta PTHSO	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
EGME	Éter monoetílico de etilenoglicol
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espetroscopia no infravermelho
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KBr	Brometo de potássio
LABMAT	Laboratório de materiais
LAS	Laboratório de automontagem supramolecular
pH	Potencial hidrogeniônico
PTHCl	Paligorsquita tratada com ácido clorídrico
PTHSO	Paligorsquita tratada com ácido sulfúrico
PZ	Potencial zeta
SSA	Área de superfície específica
TG	Termogravimetria
IFPI	Instituto Federal do Piauí
UFPI	Universidade Federal do Piauí

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 JUSTIFICATIVA.....	16
1.2 OBJETIVOS	16
1.2.1 Geral.....	16
1.2.2 Específicos	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Paligorsquita	20
2.2 Aplicações da paligorsquita.....	22
2.3 Ocorrência.....	24
2.4. Violeta de metila	24
2.5 Modificação química	25
2.6 Processo de adsorção	27
2.7 Isotermas de adsorção	27
2.8 Isotermas de adsorção de Freundlich.....	28
2.9 Termodinâmica de adsorção	28
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 MATERIAIS.....	29
3.2 MÉTODOS.....	29
3.2.1 Caracterizações da paligorsquita	29
3.2.2 Análises térmicas	29
3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)	30
3.2.4 Difração de raios X (DRX)	30
3.2.5. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	30
3.2.6 Potencial zeta.....	30
3.3PROCEDIMENTO DE ATIVAÇÃO ÁCIDA	31
3.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO	32
3.4.1Efeito da quantidade de biossorvente	32
3.4.2 Efeito do pH	32
3.4.3 Efeito do tempo de contato	32
3.5 POTENCIAL DE CARGA ZERO	33
3.6 ENSAIO DE DESSORÇÃO	33
4.1 Caracterização da paligorsquita <i>in natura</i>	34
4.1.1 Análise de fluorescência de raios X.....	34
4.1.2 Análise de Potencial Zeta.....	34
4.1.3 Análise Termogravimétrica TG e DTG	35
4.1.4 Análise calorimétrica diferencial (DSC)	36

4.1.5 Análise de espectroscopia de infravermelho	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA PALIGORSQUITA TRATADA COM ÁCIDO CLORÍDRICO E SULFÚRICO	38
4.2.1 Fluorescência de raios X	38
4.2.2 Difração de raios X paligorsquita in natura e modificada.....	39
4.2.3 Análise espectroscopia de infravermelho	41
4.2.4 Análise de Potencial Zeta	41
5.1 PARAMETROS DE ADSORÇÃO	42
5.1.1 Efeito da massa da paligorsquita	42
5.1.3 Potencial de carga zero	44
5.1.4 Tempo de contato	45
5.1.5 Dessorção	46
6 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A paligorsquita é um tipo de argila da classe dos silicatos lamelares que apresenta diversas aplicações como adsorvente de metais pesados de rios, clareamento de óleo, adsorção de corantes orgânicos (violeta de metila, azul de metileno e alaranjado de metila). Os corantes orgânicos, provenientes das indústrias têxtil, petroquímica, polimérica, representam uma das classes dos principais poluentes de águas. A paligorsquita por apresentar uma grande área de superfície específica pode ser usada como material adsorvente desses corantes (SONG; DUAN; ZHOU, 2018).

Nos últimos anos várias tecnologias utilizando carvão ativado, filtros de membranas estão sendo desenvolvidas para remoção de metais e poluentes orgânicos do meio ambiente. Dentre as principais técnicas de remoção pode-se destacar a separação por membrana, degradação fotocatalítica, floculação/coagulação, adsorção, etc (HAN et al., 2019).

Os minerais de argilas representam 16% do volume total da superfície terrestre (KHOURY, 2019). As argilas, quanto ao uso, podem ser divididas em dois segmentos: Argilas industriais e argilas especiais. As argilas especiais são comercialmente raras e são encontradas em localidades restritas do Terra. Além disso, elas apresentam alto valor agregado após serem tratadas quimicamente (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Os materiais argilosos presentes nos solos são usados como matéria-prima em uma grande variedade de produtos cerâmicos e outras aplicações mais nobres. Propriedades como plasticidade, resistência mecânica pós-queima, elevada superfície específica justificam tais aplicações (PÉREZ et al., 2004).

A atividade de extração de argilas para a confecção de materiais cerâmicos apresenta grande importância para a economia do Brasil tanto na geração de empregos quanto na geração de divisas. O país apresenta elevada produção de argilas para o setor ceramista, em virtude do grande número de depósitos e empresas espalhadas pelo território nacional. O consumo anual de matérias primas fica em torno de 70 milhões de toneladas (SILVA et al., 2018).

O Piauí é um estado privilegiado no que tange às reservas de argilas. Seus principais depósitos estão situados, na capital Teresina, e nos municípios de campo

maior, Parnaíba, Valença, Guadalupe, Floriano. Elas apresentam tonalidades variadas com predominância do cinza-médio a escuro, além das cores vermelho, verde e amarelas(PORTELA, 2006).

Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como objetivo utilizar a paligorsquita natural para servir como meio de adsorção do corante violeta de metila.

1.1 JUSTIFICATIVA

As argilas são materiais encontrados em diversas localidades e apresentam uma vasta aplicação desde objetos fabricados artesanalmente até produtos de alto valor.

A preocupação com a destruição do meio ambiente provocado sobretudo pela ação humana vem despertando o interesse de cientistas em desenvolver soluções que diminuam ou minimizem os impactos ambientais. Um dos problemas mais recorrentes em grandes cidades é o não tratamento de esgotos e canais que levam contaminantes para os lençóis freáticos, rios, lagos e acenos. A contaminação dessas águas é provocada principalmente pela atividade industrial e agrícola.

Visando aproveitar as propriedades da paligorsquita (alta capacidade adsorviva e elevada área de superfície específica), o presente trabalho busca realizar a caracterização da paligorsquita *in natura* e modificada. Além disso a referida pesquisa busca avaliar os seguintes parâmetros de adsorção do violeta de metila na paligorsquita: massa do adsorvente, pH, potencial de carga zero, tempo de contato, Dessorção.

No presente estudo realizou-se separadamente a modificação química da paligorsquita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico adotando as condições ideais de concentração, temperatura e tempo de agitação. Tais parâmetros foram baseados no trabalho de Santos, 2013.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

- Avaliar a eficiência da capacidade de adsorção do violeta de metila

pela paligorsquita *in natura* e modificada com ácido sulfúrico e ácido clorídrico

1.2.2 Específicos

- Caracterizar a paligorsquita *in natura* e modificada utilizando as seguintes técnicas: Fluorescência de raios X (FRX), Difração de raios X (DRX), Análise termogravimétrica (TG), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Potencial zeta (PZ);
- Avaliar a influência dos parâmetros de adsorção: massa do adsorvente, pH e tempo de contato;
- Avaliar o potencial de carga zero;
- Estudar a capacidade adsortiva e desortiva da paligorsquita após cinco ciclos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

As argilas são constituídas por um vasto número de compostos químicos, dentre estes compostos pode se citar os óxidos de ferro, alumínio, silício, magnésio, etc. (XAVIER et al., 2016). Tais óxidos podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1 – Compostos presentes em argilas

Argilomineral	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
paligorsquita	3,27%	63,67%	11,48%	8,28%

Fonte: Adaptada de SANTOS (2015)

Os materiais argilosos possuem uma granulometria com diâmetro de até 0,005 mm. Outra característica desse material é o fato de quando umedecidos com água apresentarem certa plasticidade podendo-se muitas vezes ser moldado para confecção de tijolos, telhas, etc. (ROCHA; SUAREZ; GUIMARÃES, 2014). A tabela abaixo destaca a granulometria e a sua respectiva denominação.

Tabela 2 – Classificação quanto a dimensão de partícula

Tipos de solos	Granulometria (mm)
Argila	Até 0,005
Silte	0,005-0,05
Areia fina	0,005-0,15
Areia média	0,15-0,84
Areia grossa	0,84-4,8
Pedregulho	4,8-16

Fonte: Adaptada de ROCHA, SUAREZ; GUIMARÃES (2014)

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratado que contem Al, Fe e Mg em sua constituição. Sua estrutura cristalina é formada por camadas em um aspecto de folhas, ou seja, tais estruturas são ordenadas por folhas contínuas de tetraedros de SiO₄ e condensados com folhas octaédricas de metais di e trivalentes. (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007)

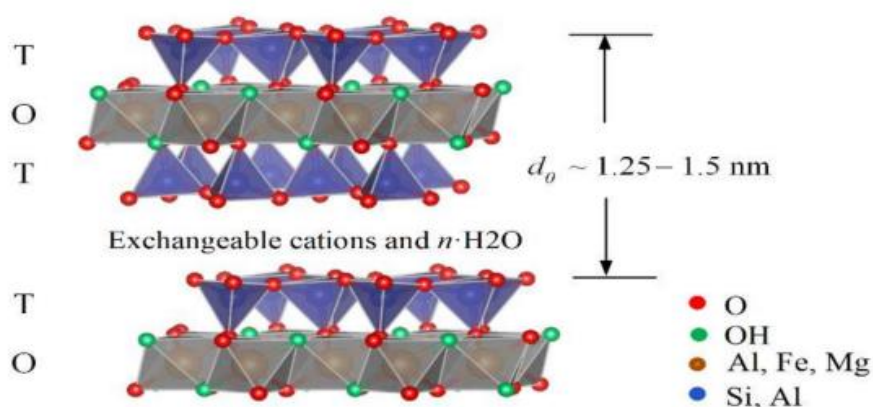
Os materiais argilosos apresentam elevada capacidade de adsorção por conta da sua estrutura lamelar e conseqüentemente proporcionam grandes áreas de superfícies específicas que podem ser bem maiores que a do carvão ativado. A

adsorção nas argilas pode ser controlada pelas propriedades de superfície assim como as propriedades químicas das moléculas que aderem a superfícies do material. (ELMOUBARKI et al., 2015)

De acordo com Awad *et al.* (2019) os argilominerais podem ser encontrados em solos, rochas xisto argilosa e em sedimentos marinhos. Sua gênese é proveniente da ação hidrotermal, sedimentação ou processos de intemperismos físicos ou químicos das rochas silicatadas. (NAGEEB, 2013)

Segundo Pérez et al. (2004) as principais características para a classificação dos argilominerais são a sequência de ordenação das folhas tetraédricas e octaédricas além da sua composição química. Os argilominerais de maior destaque encontrados na natureza correspondem a estrutura 1:1 e 2:1. A denominação 1:1 (grupo da caulinita) faz referência ao arranjo lamelar formado pela superposição contínua de uma folha tetraédrica seguida de uma folha do tipo octaédrica. De acordo com Coelho, Santos e Santos (2007) a estrutura 2:1 apresenta em sua constituição duas folhas de silicato tetraédricas (T) e uma folha no formato octaédrico de aluminato (O) ligadas por átomos de oxigênio comum as duas folhas. Alguns exemplos deste tipo de argilas podem ser representados pela paligorsquita, montmorilonita; mica; esmectitas; talco-pirofilita; vermiculitas; cloritas e sepiolita. Tal estrutura é mostrada na figura 1.

Figura 1 – Estrutura da argilas em camadas



Fonte: WANG, Li, WANG (2020)

As argilas do grupo 2:1 são geralmente hidratadas devido a presença de moléculas polares de água que ficam inseridas nas lacunas das camadas. Essa hidratação confere ao material uma maior expansão em relação a argila em seu

estado seco. Devido a essa presença de água a argila apresenta um comportamento reológico denominado tixotrópico, desejável para algumas aplicações dermocosméticas (MORAES et al., 2017). A tabela 3 destaca as principais estruturas das argilas.

Tabela 3 - Classificação dos argilominerais com estrutura 1:1 e 2:1

Estrutura	Classificação	Grupo	Argilomineral
1:1	Silicatos lamelares	Caulinita-Serpentina	Caulinita, haloisita, lizardita
2:1	Silicatos lamelares	Micas hidratada	Moscovita, Glauconita, Illita, Biotita,
2:1	Silicatos lamelares	Esmectitas ou Montmorilonita	Montmorilonita, bentonita, Saponita
2:1	Silicatos lamelares	Vermiculitas	Vermiculita Talco,
2:1	Silicatos fibrosos	Paligorsquita, Sepiolita	Paligorsquita, Sepiolita
2:1	Silicatos fibrosos	Pirrofilita-talco	Pirrofilitas, Talco

Fonte: Adaptada de SANTOS(2013)

Os argilominerais por conta de sua estrutura e constituição apresentam diversas aplicações como por exemplo: produção de fertilizantes, fluido de perfuração de poços de petróleo, farmacêutica, etc. Uma dos principais usos dos argilominerais está relacionado ao clareamento de óleo, adsorção de agroquímicos e corantes para tratamento de águas residuais (DUARTE-NETO et al., 2014).

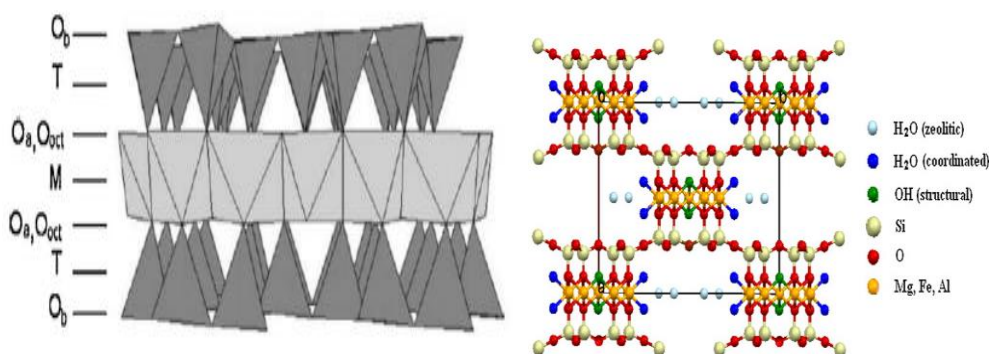
2.1 Paligorsquita

A paligorsquita e a sepiolita pertencem ao grupo dos filossilicatos que apresentam uma folha tetraédrica continua e bidimensional. A principal diferença entre as duas argilas está relacionada ao tamanho do canal que na sepiolita é um pouco maior em comparação com a paligorsquita (GRIN; KODAMA 2020). Suas propriedades e aplicações são semelhantes, tal fato pode ser evidenciado por conta

da similaridade composicional entre ambas. Atualmente as aplicações das duas argilas estão atreladas as suas propriedades sortivas, sendo utilizados em processos de filtração, descorante de líquidos, suporte catalítico, dentre outras (ALMEIDA; LUZ, 2008).

A paligorsquita é um argilomineral de microestrutura fibrosa em forma de bastonete. (TAYLOR et al., 2012). Ela compõe como membro principal o grupo de argilas clarificantes denominado “terra fuller” (HADEN; SCHWINT, 1967). Além disso, a paligorsquita possui estrutura 2:1, ou seja, apresenta em sua constituição duas folhas de silicato tetraédricas (T) e uma folha no formato octaédrico de aluminato (O) ligadas por átomos de oxigênio comum as duas folhas. Semelhante a essa estrutura deve-se destacar: montmorilonita; esmectitas; talco-pirofilita; vermiculitas; cloritas e sepiolita (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). A figura 2 destaca a estrutura em camadas da paligorsquita.

Figura 2 - Estrutura em camadas da paligorsquita



Fonte: HUSSIN, AROUA e DAUD (2011) Fonte: CHEN et al (2011)

Na presença de água ou solventes polares as fibras na paligorsquita podem ser facilmente dispersas produzindo uma suspensão volumosa com elevada viscosidade (MORAES et al., 2017). A dispersão formada a partir desta argila pode manter sua estabilidade mesmo na presença de eletrólito de elevada concentração. Na indústria farmacêutica esse comportamento é desejável na formação de emulsões (LÓPEZ-GALINDO; VISERAS; CEREZO, 2007).

Quanto à formação de gel a paligorsquita pode ser classificada em dois subgrupos: gelificante e não gelificante. A paligorsquita, no seu estado puro, submersa em água e em soluções salinas apresenta uma formação em gel. Por outro lado, quando ocorre a mistura de paligorsquita com motmorilonita obtém-se a

forma não gelificante que em meio aquoso precipita. Ambos os tipos são usados como absorventes de óleos, rações animais, etc. (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Segundo Clark (1985) a paligorsquita gelificante pode ter suas propriedades adsorptivas e viscosidades melhoradas por meio de um tratamento térmico a cerca de 500/550 °C.

Em 1940, Bradley propôs a seguinte fórmula molecular para a paligorsquita $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nesta constituição há três tipos de moléculas de água: água de coordenação na qual há cátions da folha octaédrica; água zeolítica presente nos canais de interação entre a folha octaédrica e, por fim, a água coordenada que corresponde a grupos de hidroxila ligados ao argilomineral no centro da folha octaédrica (XAVIER et al., 2016).

2.2 Aplicações da paligorsquita

A paligorsquita por apresentar algumas propriedades do ponto de vista estrutural tais como: alta área de superfície específica e porosidade, elevada capacidade de troca iônica e plasticidade faz com que este argilomineral apresente uma vasta aplicação tecnológica tais com: Processos como Síntese de malhas para separação de emulsão de água em óleo (ZHU; CHEN, 2017), Clareamento de óleo (XAVIER et al., 2016), agente tixotrópico em perfuração de poços de petróleo em regiões salinas (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007), remoção de clorofenóis de águas residuais por adsorção (GARBA et al., 2019), purificação de biodiesel (JULIANA et al., 2011) suporte de catalisadores (GAN et al., 2009), obtenção de materiais com atividade fotocatalítica (PINTO et al., 2018). A tabela 4 destaca alguns trabalhos da literatura utilizando a paligorsquita.

Tabela 4: Aplicação da paligorsquita como substrato adsorvente

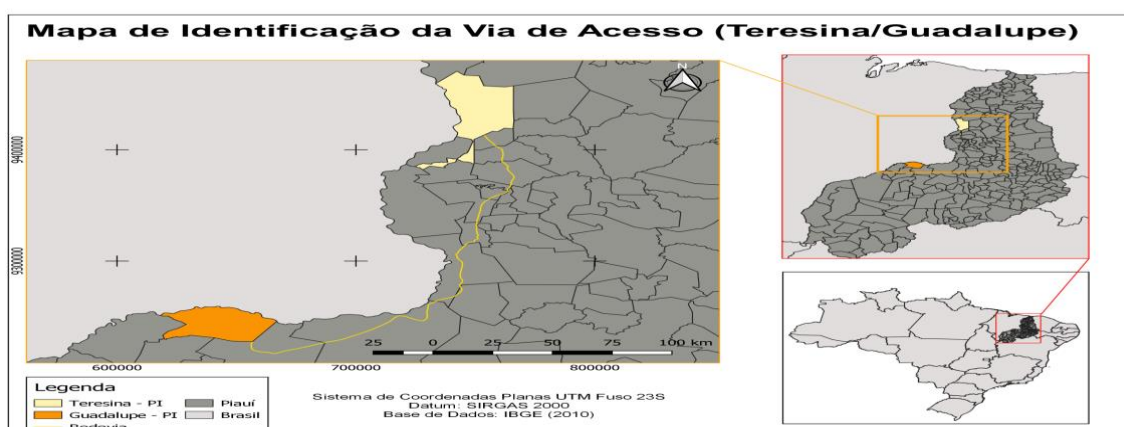
Argila	Aplicação	Referências
Paligorsquita	Síntese de malha super hidrofóbica para separar	(LI et al., 2019)
	Adsorção de azul de metileno	(TAYLOR et al., 2012)
	Suporte catalítico de TiO ₂ para remoção de corantes	(PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014)
	Remoção de metal pesado de efluentes	(CHEN; ZHAO; WANG, 2007)
	Adsorção de poluentes orgânicos	(AWAD et al., 2019)
	Clareamento de óleo	(PATRICIO; HOTZA; NONI JÚNIOR, 2014)

Fonte: Adaptada de Santos, 2013

2.3 Ocorrência

As regiões áridas e semiáridas do globo são os locais onde estão presentes a maior parte das reservas de paligorsquita. (NEAMAN; SINGER, 2011). Atualmente os Estados unidos da América (região da Georgia e Flórida) são os principais responsáveis pela maior produção mundial de paligorsquita. Outros países como África do Sul, Austrália, China, Espanha, Senegal e Brasil ficam responsáveis pelo resto da produção. (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). No território brasileiro as maiores reservas (cerca de 700 km²) foram descobertas no Estado do Piauí mais especificamente na região de Nova Guadalupe, município cuja distância é de aproximadamente 345 Km da capital Teresina. (XAVIER et al., 2016)

Figura 3 – Localização do município de Guadalupe (PI)



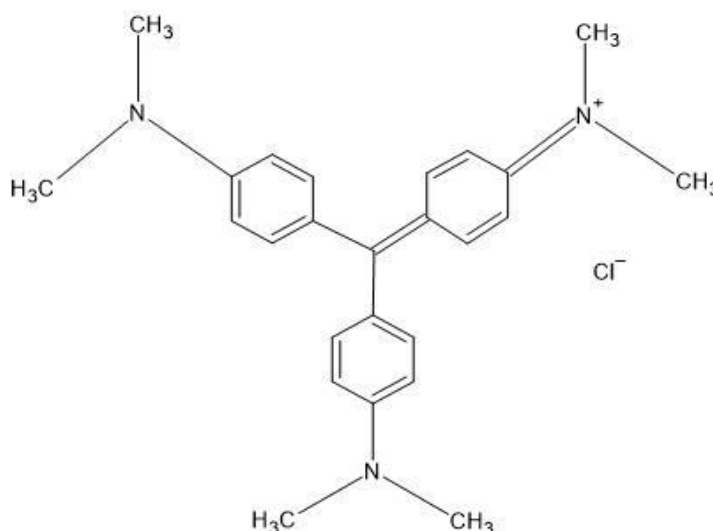
Fonte: PAIVA, 2021

2.4. Violeta de metila

O violeta de metila (VM), também chamado de violeta de genciana e violeta básico 3 pertence ao grupo dos corantes catiônicos básicos. Sua fórmula molécula corresponde a $C_{25}H_{30}N_3Cl$ e peso molecular de 407,99 g/mol. (DOTTA, 2017). O VM é amplamente utilizado como bactericida e indicador de pH e quando decomposto pode liberar substâncias como CO, CO₂ e NO que são consideradas tóxicas. A exposição direta ao VM pode ocasionar dor e congestão enquanto a inalação provoca irritação do sistema respiratório e gastrointestinal. (LI et al., 2010)

Muitos pesquisadores investigaram a capacidade de adsorção do VM empregando materiais de origem natural. Dogan e Alkan usaram a perlita como substrato adsorvente e perceberam que o processo adsorptivo se ajusta com a isoterma de Langmuir (DOĞAN; ALKAN, 2003). Eles também utilizaram a sepiolita e os resultados mostraram que o estudo cinético de adsorção se adequava ao de pseudo segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula (DOĞAN; ÖZDEMİR; ALKAN, 2007). Na literatura há estudos, também, da capacidade de remoção do VM por meio de cascas das sementes de girassol. (HAMEED, 2008)

Figura 4 – Estrutura química do violeta de metila (PI)



Fonte: Próprio Autor, 2021

2.5 Modificação química

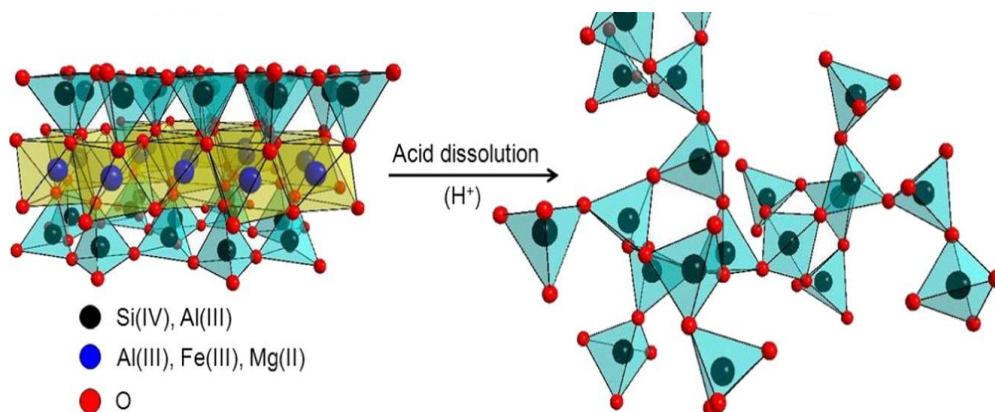
O processo de ativação ácida empregado em argilas consiste geralmente na mistura de três componentes: água, material argiloso e solução de ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄). Este processo tem como finalidades, a remoção de impurezas presentes na argila e a dissolução de cátions presentes nas camadas das folhas octaédricas. (TEIXEIRA NETO ÉRICO; ALBUQUERQUE, 2009). A utilização do H₂SO₄ para a ativação ácida é mais utilizada em detrimento do HCl pois aquele ácido é mais barato e não tão agressivo quanto o ácido clorídrico. (KOMADEL, 2016)

Oliveira (2004) menciona também que o tratamento com ácido proporciona a argila uma alteração de suas propriedades produzindo materiais com maior grau de

porosidade, acidez e excelente estabilização térmica. Ainda, segundo o autor, há um aumento considerável na área superficial conferindo um maior poder descorante. A alta granulometria bem como a presença de canais e microporos proporcionam a paligorsquita uma elevada superfície específica.

Nesse tratamento ocorre a substituição isomórfica de cátions que ficam entre as lamelas das folhas octaédricas por íons H^+ . Portanto, os cátions das lamelas cristalinas das folhas octaédricas são removidos dos seus locais na estrutura cristalina, deixando o grupo SiO_4 inalterados. (PATRICIO; HOTZA; NONI JÚNIOR, 2014). Segundo Teixeira e Albuquerque (2009) o processo de ativação ácida eleva a área superficial das argilas *in natura* em até cinco vezes.

Figura 5 – Estrutura 2:1 da paligorsquita



Fonte: Adaptado de KOMADEL(2016)

A ativação de argilas empregando carbonato de sódio é usada em lama de perfuração. A escolha desse reagente também é bem vantajosa tanto do ponto de vista econômico (menor custo) quanto ambiental (menos poluente). (MOSBAHI et al., 2017)

Estudos apontam que é relevante considerar alguns parâmetros para melhorar a superfície específica da paligorsquita. Segundo Santos(2013) pesquisas experimentais mostram que a temperatura, concentração e o tempo de imersão da argila no ácido são fatores que permitem quantificar e maximizar o valor ideal de área superficial requerida. Para efeitos comparativos é mostrada na tabela abaixo a alteração da área superficial entre o ácido clorídrico e sulfúrico, e a amostra *in natura* (área superficial de $113 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Todos esses parâmetros da tabela conferem um maior aumento de área superficial específica.

Tabela 5: Tratamento químico com a ácido

Ácido	Concentração(M)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Área superficial (m ² g ⁻¹)
HCl	6	90	2	310
H ₂ SO ₄	6	90	2	346

Fonte: Adaptado de SANTOS (2013)

2.6 Processo de adsorção

A adsorção apresenta vantagens por utilizar materiais naturais e sintéticos via quimissorção e fisissorção. A principal distinção entre estes métodos é que na quimissorção a remoção de poluentes ocorre por intermédio de ligações químicas envolvendo troca ou compartilhamento de elétrons. Por outro lado, o mecanismo da fisissorção é realizado por interações de Van der Waals, hidrofobicidade, pontes de hidrogênio e polaridade. (HAN et al., 2019)

O processo adsorativo está relacionado a interação do adsorbato em substrato que contem sítios adsorventes. Na adsorção as moléculas se acumulam na camada interfacial enquanto a desorção é o processo oposto. (DUARTE-NETO et al., 2014)

Um dos parâmetros principais quando se fala de adsorção é o modelo de isotermas de adsorção. Este modelo é simbolizado por uma curva que representa a relação entre a quantidade de adsorbente adsorbato e a pressão ou concentração caso os meios sejam gasosos ou líquido respectivamente. (AWAD et al., 2019)

Os modelos mais utilizados de isotermas de adsorção são os de Langmuir e Freundlich e são fundamentados no equilíbrio e cinética. Tais modelos se ajustam a derivações matemáticas aplicadas a uma faixa enorme experimental de sistemas de adsorção. (DUARTE-NETO et al., 2014)

2.7 Isotermas de adsorção

Segundo Duarte-Neto et al. (2010) a obtenção do modelo de Langmuir é realizada analisando as seguintes características: equivalência de energia dos sítios de adsorção na superfície do adsorbato; igualdade na velocidade de adsorção e dessorção e não interação com as moléculas vizinhas. Seguindo esses conceitos a equação 1 pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{Ce}{Q} = \frac{1}{Q_{max}.K} + \frac{Ce}{Q_{max}} \quad (1)$$

Q corresponde a quantidade adsorvida (mg/g), Q_{max} representa quantidade máxima adsorvida (mg/g), K é a constante de afinidade e Ce representa a concentração de equilíbrio na solução (mg/L).

2.8 Isoteras de adsorção de Freundlich

A isoterma de Freundlich é obtida por meio de modelo empírico e pode ser descrita pela seguinte pela equação:

$$\log qe = \frac{\log Ce}{n} + \log Kf \quad (2)$$

Onde Kf é a constante de isoterma de Freundlich n corresponde ao expoente de freundlich e Ce representa a concentração de equilíbrio na solução.

2.9 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica é usada para prever a possibilidade de ocorrência do processo de adsorção ser energeticamente favorável. Os parâmetros como energia livre de Gibbs ΔG° entalpia padrão ΔH° e entropia padrão ΔS° são analisados para verificar se a adsorção é favorável ou não. A relação dessas três grandezas pode-se observar na seguinte equação: T representa a temperatura em Kelvin. (LUO et al., 2015)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Para valores em que o ΔG° é negativo tem-se o processo como sendo favorável ou espontâneo. Por outro lado quando o valor de ΔG° é positivo o fenômeno é não espontâneo e por fim quando o valor de ΔG° é igual a zero o sistema permanecerá em equilíbrio. (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2011)

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

A matéria prima utilizada nesta pesquisa foi uma argila denominada paligorsquita coletada no município de Guadalupe, que fica situada a uma distância de aproximadamente 345 km da capital Teresina. Após a coleta a amostra foi encaminhada ao laboratório de físico-química do Instituto Federal do Piauí(IFPI) onde foi triturada e posteriormente peneirada em uma peneira 200 mesh para as devidas caracterizações.

Figura 6 – Paligorsquita *in natura*



Fonte: Dados da Pesquisa, 2021

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterizações da paligorsquita

A paligorsquita em sua forma natural foi caracterizada utilizando as seguintes técnicas: Fluorescência de raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Potencial zeta (PZ).

3.2.2 Análises térmicas

Para a análise termogravimétrica da paligorsquita foi utilizado o equipamento Termogravimétrico TGA-51 Shimadzu. A massa da amostra colocada no analisador

TGA-51 foi 9,832 mg em uma atmosfera de nitrogênio e um fluxo de gás de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 1000°C . A calorimetria exploratória diferencial foi realizada com um fluxo de 50 mL/min de gás nitrogênio e em uma massa de 2,8 mg. A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 600°C .

3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A identificação e quantificação dos elementos foi realizada no espectrofotômetro de fluorescência de raios X equipamento Panalytical, marca Epsilon 3 XL do laboratório de materiais (LABMAT) do IFPI.

3.2.4 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada pelo difratômetro da Universidade Federal do Piauí-UFPI. O equipamento empregado foi o difratômetro de raios X, marca Panalytical, modelo EMPYREAN. As condições de leitura do equipamento apresentavam tubo com radiação Cu ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40kv, corrente de 30 mA. Com varredura de 2° a 80° para 2θ , com velocidade de $2^{\circ}/\text{min}$ e passo de $0,02^{\circ}/\text{passo}$. A interpretação dos resultados foi obtida por meio do programa de computador X'Pert High Score Plus. $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.5. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise de infravermelho foi realizada na Universidade Federal do Piauí (UFPI). O equipamento utilizado foi da marca Perkin Elmer, modelo spectrum 100, resolução de 4 cm^{-1} , e janela de brometo de potássio (KBr).

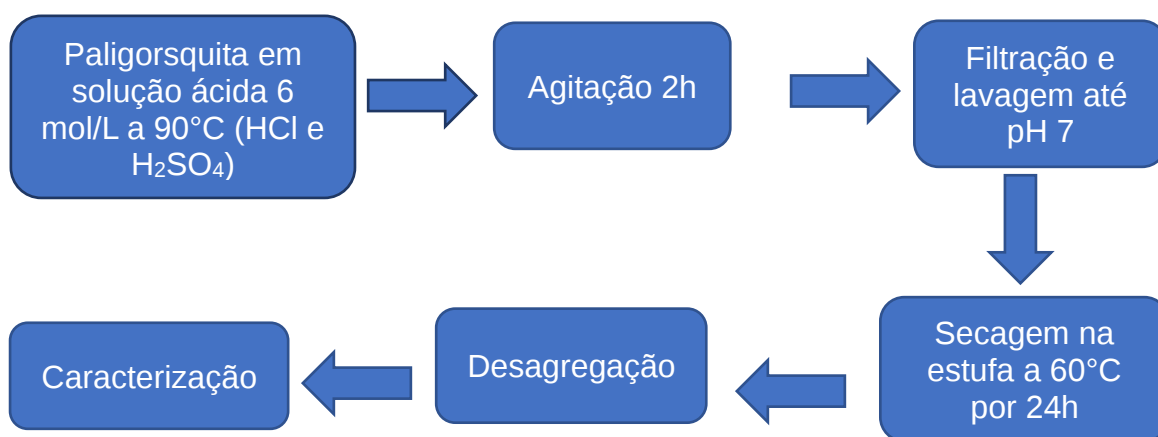
3.2.6 Potencial zeta

A análise de potencial zeta foi realizada no laboratório de Automontagem supramolecular (LAS) da UFPI. O equipamento utilizado foi o SZ 100 da empresa Horiba. Neste procedimento pesou-se uma massa de 1 mg para 50 mL de água destilada e em seguida fez-se a análise no equipamento da tensão elétrica entre a superfície do coloide e sua suspensão.

3.3 PROCEDIMENTO DE ATIVAÇÃO ÁCIDA

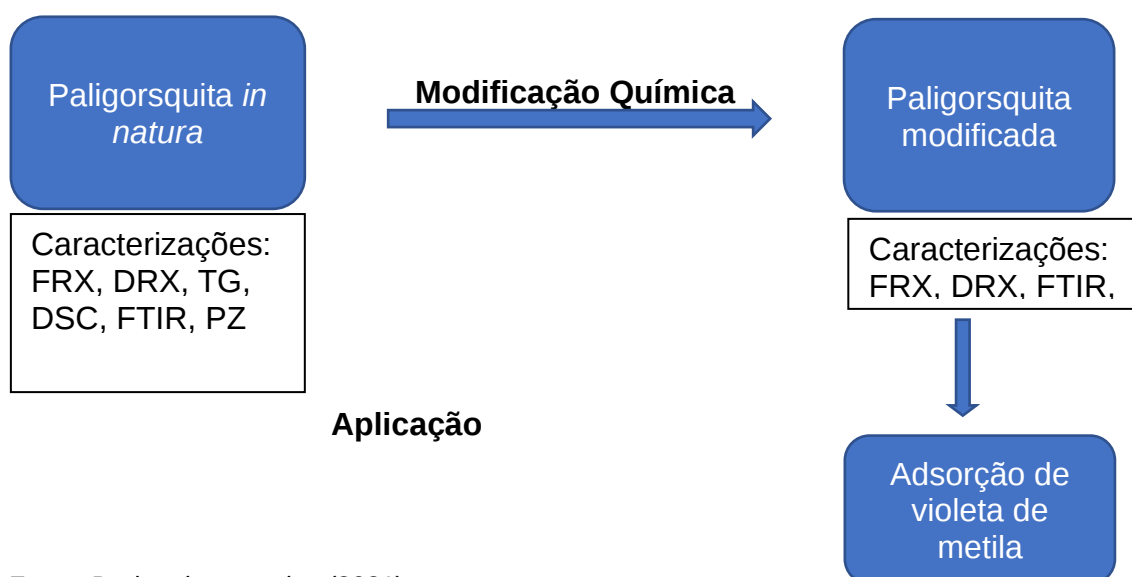
O procedimento de ativação ácida da paligorsquita foi reproduzido com base no trabalho de (SANTOS, 2013) nas condições ideais de concentração, tempo de agitação e temperatura de secagem. O fluxograma de ativação ácida é representado abaixo na figura 7:

Figura 7 – Fluxograma de ativação ácida



Fonte: Adaptado de SANTOS (2021)

Figura 8 – Processamento e caracterizações



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

3.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de determinar as condições otimizadas de adsorção do corante violeta de metila na paligorsquita e assim potencializar a remoção deste corante foram realizados sequencialmente os seguintes estudos a fim de determinar as melhores condições de adsorção: concentração mássica de bioissorvente, pH da solução e tempo de contato.

3.4.1 Efeito da quantidade de bioissorvente

Neste estudo foram utilizadas diferentes massas da paligorsquita sob intervalos pré-estabelecidos (5, 10, 20, 40 e 80 mg) sendo cada uma delas inseridas em 5 erlenmeyers diferentes. Em seguida adicionou 100 mL do corante de concentração 25 mg/L em cada erlenmayer em pH natural. Após 120 minutos de agitação em uma temperatura de 25 °C foi retirado o sobrenadante e centrifugado a 3000 rpm por 5 minutos e analisado em espectrometro UV-Vis no comprimento de onda máximo de absorção do corante (590 nm).

3.4.2 Efeito do pH

Para a verificação do pH na adsorção foi utilizado 40 mg da paligorsquita (massa ideal obtida no estudo anterior) em 6 erlenmeyers diferentes contendo 100 mL do corante violeta de metila de concentração 25 mg/L. Os valores de pHs foram ajustados aos valores de 2, 4, 6, 7, 8, e 10 sendo o sistema agitado por 120 minutos. Em seguida o sobrenadante foi retirado e centrifugado a 3000 rpm por 5 minutos e analisado em espectrômetro UV-visível no comprimento de onda máximo de adsorção do corante (590 nm).

3.4.3 Efeito do tempo de contato

Neste estudo foram utilizadas as condições otimizadas dos experimentos anteriores, ou seja, massa de 40 mg da paligorsquita e pH 7. O tempo de contato, em minutos, foram os seguintes 5, 10, 15, 30, 60, 90, e 120. Em seguida o sobrenadante foi retirado e centrifugado a 3000 rpm por 5 minutos e analisado em

espectrômetro UV-visível no comprimento de onda máximo de adsorção do corante (590 nm).

Tabela 6: Condições experimentais otimizadas de adsorção

Experimento	
Massa	40 mg
pH	7
Tempo de contato	120 min

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

3.5 POTENCIAL DE CARGA ZERO

Para a verificação do potencial de carga zero foram selecionados 12 erlenmeyers para a argila natural. As vidrarias foram rotuladas de 1 a 12 sendo este o valor do pH inicial do meio. Em cada erlenmayer foi pesado 50 mg da amostra e posteriormente adicionado 50 mL de água destilada com o seu devido pH calibrado ao qual foram submetidos a agitação em uma mesa agitadora por um período de 24 horas. Ao final desse processo mediu-se o pH final para cada tubo por meio do pHmetro de bancada da marca calibrado com soluções de pH 4, 7 e 10. Por fim fez-se a plotagem dos gráficos de PCZ observando as devidas mudanças.

3.6 ENSAIO DE DESSORÇÃO

O teste de dessorção teve como objetivo avaliar a eficiência da argila com relação ao seu número de reusos durante cinco ciclos dessortivos. Para o primeiro ciclo adicionou em um erlenmayer 40 mg de argila e 100 mL do VM (25 mg/L). Em seguida o sistema foi submetido a agitação e aquecimento (90 °C) em uma chapa aquecedora e uma barra magnética por um período de 30 minutos. Após 30 minutos de agitação o líquido final foi adicionado em um tubo falcon ao qual foi centrifugado por um período de 5 minutos com rotação de 3000 rpm e posteriormente foi separado o sobrenadante das partículas decantadas e sendo esse analisado por UV-Vis. Após a separação a argila foi exposta a uma solução de ácido acético na concentração de 1 mol/L na qual levou ao desprendimento do corante da superfície e do interior da argila. Em seguida o sobrenadante foi analisado em UV-Vis. Finalmente a argila foi seca em uma estufa em uma temperatura de 80°C para a realização dos ciclos subsequentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da paligorsquita *in natura*

4.1.1 Análise de fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise não somente qualitativa mas também quantitativa dos elementos químicos presentes em uma amostra (DO NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; DOS ANJOS, 2017).

A fluorescência de raios X mostrou a quantidade dos principais elementos na forma de óxidos encontrados na amostra de paligorsquita conforme mostra a tabela 7 abaixo.

Tabela 7 – Composição química da paligorsquita (%)

Amostra	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O
Paligorsquita	2,63	50,68	22,83	16,88	0,29	4,32

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

A análise química revelou que os compostos majoritários na amostra de paligorsquita foram os de óxido de silício SiO₂, óxido de alumínio Al₂O₃ e o óxido de ferro Fe₂O₃ perfazendo um total de 50,68%, 22,83% e 16,88% respectivamente. Outros óxidos somados foram encontrados em quantidades inferiores a 3%. A quantidade de óxido de silício e alumínio são relativamente grandes, característico de amostra rica em caulinita. Outrossim os elevados teores de alumina e sílica configura a paligorsquita como material de composição argilosa. O percentual de óxido férrico correspondente a 16,88% que também é característico do material em estudo. Estes valores corroboram com os resultados encontrados na literatura (Gueven et al., 1992).

4.1.2 Análise de Potencial Zeta

O potencial zeta permite avaliar as cargas superficiais do coloide. Ele é influenciado pela concentração eletrolítica e pelo pH da suspensão coloidal. Além

disso, as análises de potencial zeta permite caracterizar a propriedade superficial da argila em suspensão. A análise deste parâmetro é frequentemente usada como uma medida da força das interações repulsivas entre as partículas.(RIBEIRO et al., 2011)

Os resultados de potencial zeta da paligorsquita foram todos negativos mostrando que tais valores indicam que o material em estudo apresenta argilominerais silicatados como por exemplo a caulinita e paligorsquita(RIBEIRO et al., 2011). As análises foram feitas em triplicata como mostra a tabela 8 abaixo.

Tabela 8 – Análise de potencial zeta

Análise	Potencial zeta	Média	Desvio Padrão (SD)
1	-69,0	-71,7	± 2,6
2	-72,1		
3	-74,1		

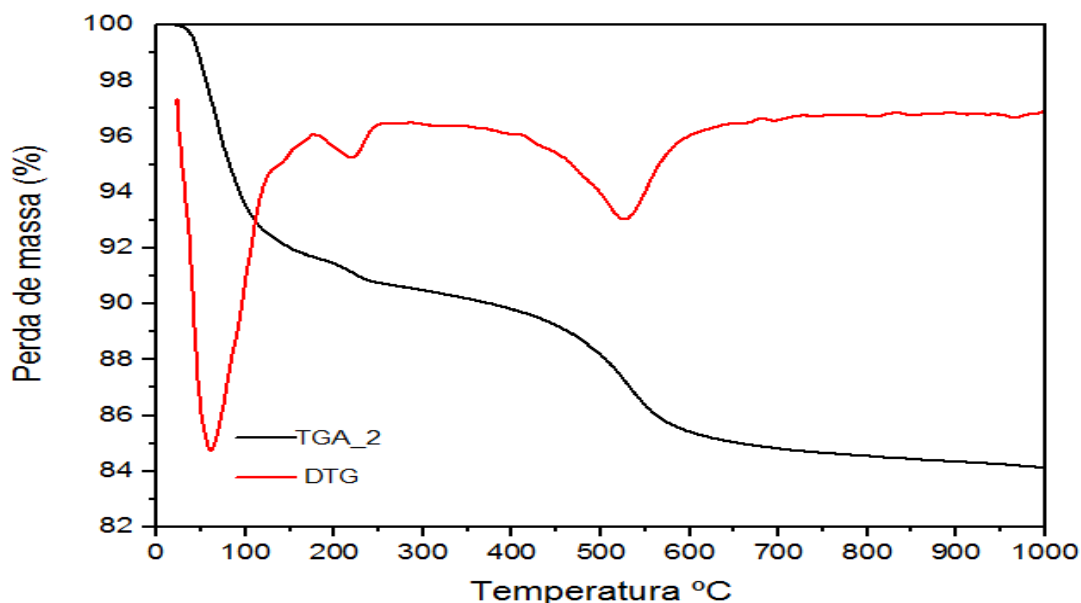
Fonte: Dados da pesquisa (2021)

4.1.3 Análise Termogravimétrica TG e DTG

A termogravimetria fornecerá informações a respeito dos eventos de perda de massa do material. Pelas informações das curvas de TG foi possível observar três eventos. O primeiro evento está relacionado a perda de água fisicamente adsorvidas que ocorre em uma faixa de temperatura de 25 a 195°C

O segundo fenômeno ocorreu em uma faixa de temperatura de 195 a 230°C e refere-se a perda de água zeolíticas. Por fim, o último evento que ocorre entre 230 a 560°C está relacionado a perda de água de coordenação e a condensação dos grupos aluminóis e silanóis (SANTOS, 2013).De acordo com os trabalhos de Xavier et al. (2016) estas faixas de temperaturas estão em um limite aceitável. Além disso, estas etapas de perda de água na estrutura da paligorsquita foi citada por (LIU et al., 2013).

Figura 9 – TG e DTG da paligorsquita



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

A DTG confirma os três eventos descritos acima. Os eventos de perda dos três tipos de águas presentes na estrutura da paligorsquita podem se relacionar com a porcentagem de massa perdida do material. Tais valores estão evidenciados na tabela abaixo.

Tabela 9 – Faixas de temperaturas e porcentagem de perda de água

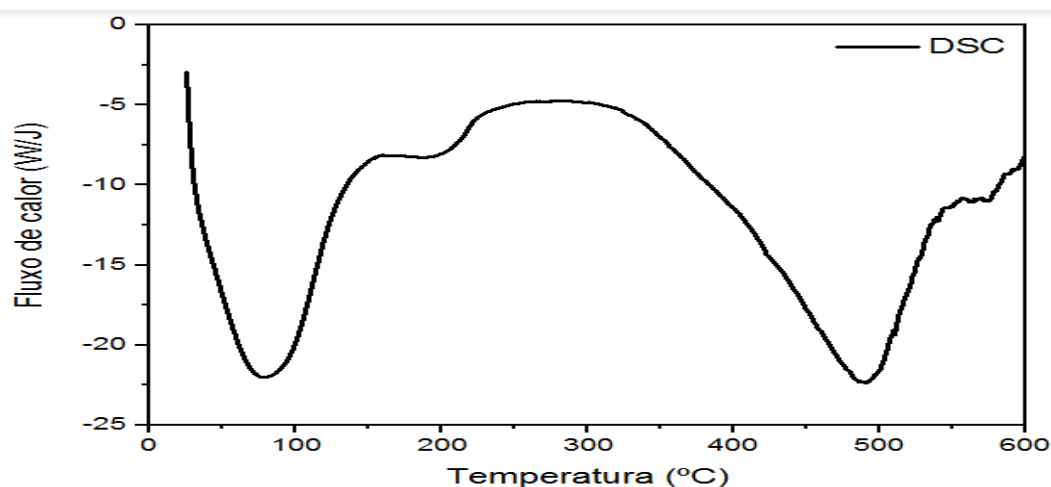
Perda de água	Faixa de temperatura °C	Porcentagem (%)
Fisicamente adsorvida	25-195	8
Zeolítica	195-230	2
Coordenada	230-560	5

Fonte dados da pesquisa (2021)

4.1.4 Análise calorimétrica diferencial (DSC)

A curva de DSC também confirmou esses eventos com três picos exotérmicos (liberação de calor) observados na mesma faixa de temperatura dos decaimentos de massas. Há ainda um quarto pico que ocorre em torno de 580 °C. Segundo Frost e Ding (2003) este pico é referente a mudança de fase da paligorsquita em enstatita.

Figura 10 – DSC da paligorsquita



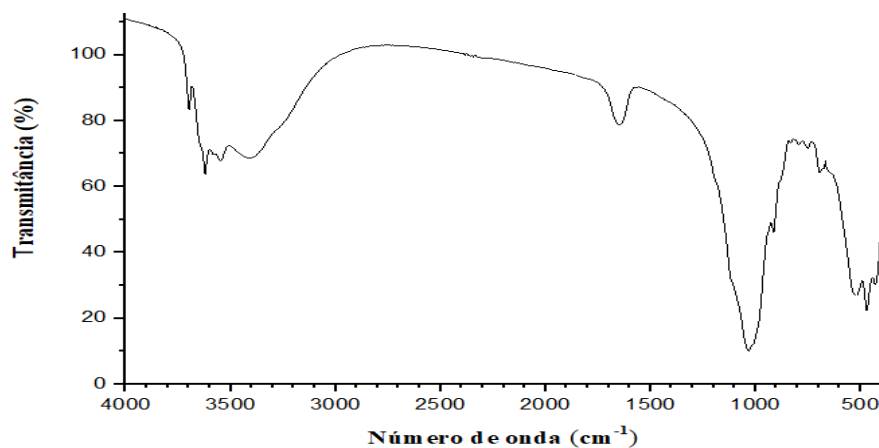
Fonte: Dados da pesquisa (2021)

4.1.5 Análise de espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de absorção de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo bastante difundida na área de química de produtos naturais, materiais cerâmicos, etc. (LOPES; FASCIO, 2004)

Segundo Suarez e Garcia-Romero (2006) a vibração em 3116 cm^{-1} é atribuída ao grupo $2\text{Al}_2\text{-OH}$ na camada octaédrica. Ainda segundo o autor esta vibração está relacionada ao modo de alongamento OH nos grupos $\text{Al}_2\text{-OH}$. Esta banda é possivelmente característica da paligorsquita pois ela é corroborada em trabalhos de Frost et al., (2001), Chachi et al., (2002), McKeown et al., (2002).

Figura 11 – FTIR da paligorsquita



Fonte: Dados da pesquisa

De acordo com (CHEN et al., 2011) outras bandas características são atribuídas ao estiramento vibracional característico de $\text{Al-Fe}^{3+}\text{-OH}$ e Al-Mg-OH . Tais estiramentos ocorrem em 3580 cm^{-1} , 3540 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} .

A água de cristalização está relacionada com as vibrações dos grupos hidroxilas coordenadas ao metal e ao poro da estrutura octaédrica onde ambos ocupam duas folhas ligadas ao íon de magnésio ou alumínio. Já a água zeolítica contém hidroxila ligadas ao metal na célula cristalina e moléculas de água contida no interior dos canais (KHORAMI; LEMIEUX, 1989).

Tabela 10 – Banda características da paligorsquita

Número de onda cm^{-1}	Características da banda
3816 3588 3546	Atribuída ao estiramento vibracional OH ligados aos cátions octaédricos Me-OH nos espaços octaédricos
3420	Estiramento vibracional da água
1660	Deformação angular das moléculas de água
1006,706	Deformação angular dos grupos OH- dos cátions octaédricos
1117 10951033	Modos de estiramento e deformação vibracional dos grupos O-Si-O

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA PALIGORSQUITA TRATADA COM ÁCIDO CLORÍDRICO E SULFÚRICO

4.2.1 Fluorescência de raios X

A ativação ácida da paligorsquita pode modificar o número de sítios de adsorção pela dissolução de suas partículas. Tal fenômeno permite a remoção de impurezas e aumento da área superficial do material (MYRIAM; SUAREZ; MARTIN-POZAS, 1998). Este processo possibilita a remoção da maior parte dos minerais carbonáticos e diminuição do teor de óxido de ferro, magnésio e alumínio. Além disso, ocorre um aumento significativo na quantidade de óxido de silício oriundo dos grupos silanol Si-OH . Resultados semelhantes foram encontrados por (CHEN; ZHAO;

WANG, 2007)

O SiO_2 é o constituinte majoritário nas folhas tetraédricas sendo relativamente resistente ao ataque ácido. A quantidade relativa do referido óxido aumenta com a dissolução de Mg, Al e Fe (ZHANG et al., 2010). A ativação ácida diminui as quantidades de óxidos de ferro e magnésio enquanto o óxido de alumínio é difícil de remover se comparado com os dois últimos óxidos citados. Isso se deve por conta da solubilidade do magnésio ser maior em meio ácido e do alumínio ocupar o centro e o magnésio as bordas da paligorsquita (Gueven et al., 1992).

A ativação ácida tem influência significativa na composição química da paligorsquita. Há uma diminuição da maioria dos componentes da paligorsquita com exceção ao óxido de silício.

Tabela 11 – Composição química da amostra tratada com HCl

Amostra	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O
Paligorsquita	1,01	72,33	20,61	3,28	0	1,38

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Tabela 12 – Composição química da amostra tratada com H₂SO₄

Amostra	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
Paligorsquita	0,83	81,24	14,20	1,16	0,38	0,78

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

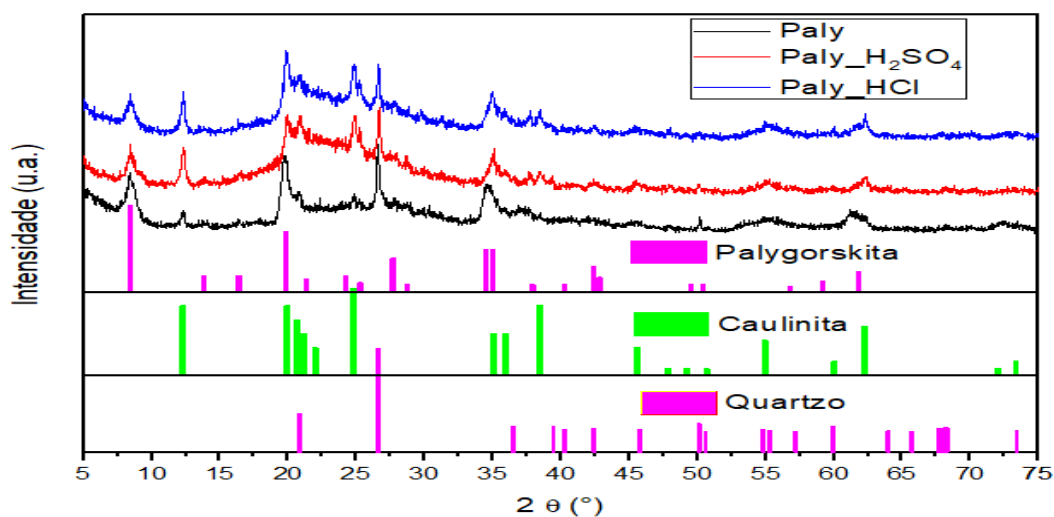
4.2.2 Difração de raios X paligorsquita in natura e modificada

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma poderosa ferramenta indicada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Dentre as principais vantagens do uso da técnica estão a simplicidade, rapidez do método, confiabilidade dos resultados e análise quantitativa das fases cristalinas. (ALBERS et al., 2002)

A análise de difração de raios X revelou um alto grau de cristalinidade da paligorsquita em seu estado natural. O Pico em $2\theta=8,6^\circ$ é característico ao espaço basal da estrutura da paligorsquita (ARAÚJO MELO et al., 2002). Ainda segundo o autor os picos em 13,9, 16,5 e 20,9 são referentes a camadas cristalinas Si-O-Si da argila. A presença de quartzo foi verificada em $2\theta=26,4^\circ$ (XAVIER et al., 2016).

O tratamento com ácido influencia na estrutura cristalina da paligorskita. Os difratogramas das argilas modificadas mostram abaixamento e alargamento dos picos característicos implicando na dissolução das folhas tetraédricas e octaédricas desfazendo, assim, sua estrutura cristalina. (BHATTACHARYYA; SEN GUPTA, 2006).

Figura 12 – Difratograma da paligorskita *in natura* e modificada



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

4.2.3 Análise espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho da argila modificada quimicamente mostra que houve dissolução da camada octaédrica e a formação de sílica. Houve também uma nova banda de adsorção em 3700 cm^{-1} que corresponde as vibrações de estiramento de OH dos grupos silanol na superfície. Estes resultados são confirmados por Chen e Zhao e Wang (2007).

A intensidade da banda em torno de 1600 cm^{-1} é referente ao modo de deformação da água e diminui com o tratamento ácido. Estes resultados são corroborados com os trabalhos de Santos (2013).

Figura 13 – FTIR PTHCl

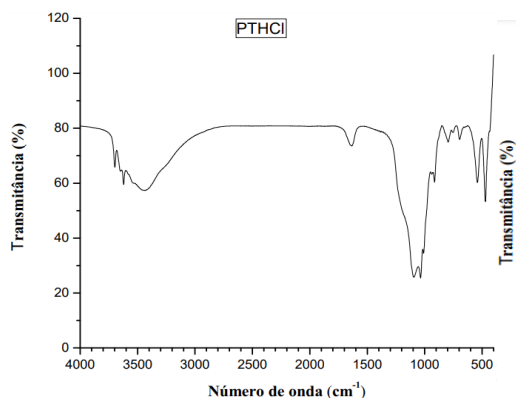
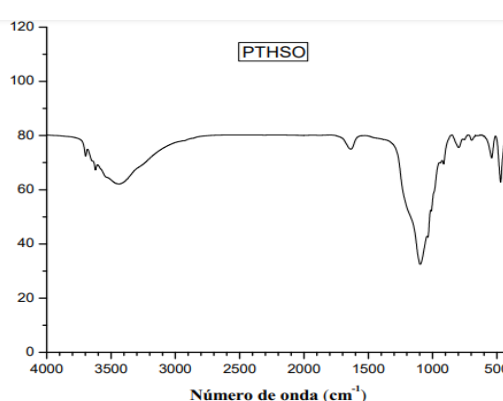


Figura 14 – FTIR PTHSO



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

4.2.4 Análise de Potencial Zeta

O potencial zeta das argilas tratadas com ácidos torna-se menor em magnitude. Segundo Au e Leong (2013) descrevem em seus estudos que isso se deve as cargas superficiais permanentes formadas pela substituição isomórfica de íons de metal de baixa valência na estrutura do cristal de argila sendo progressivamente neutralizadas pelas cargas de bordas positivas.

Tabela 13 – Análise de potencial zeta PTHCl

Análise	Potencial zeta	Média	Desvio Padrão (SD)
1	-44,5		
2	-48,1	-46,3	± 1,8
3	-46,3		

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Tabela 14 – Análise de potencial zeta PTHSO

Análise	Potencial zeta	Média	Desvio Padrão (SD)
1	-56,9		
2	-58,3	-56,0	± 2,9
3	-52,7		

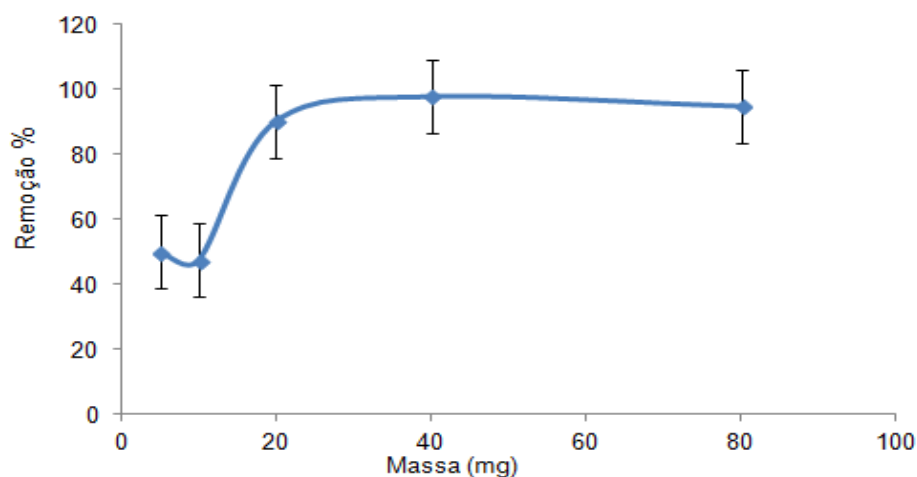
Fonte: Dados da pesquisa (2021)

5.1 PARAMETROS DE ADSORÇÃO

5.1.1 Efeito da massa da paligorsquita

O efeito da quantidade de paligorsquita na capacidade de adsorção do corante é mostrado na figura abaixo. Observa-se que o aumento da massa de argila contribui para a capacidade de adsorção do corante. O aumento da massa de paligorsquita favorece a adsorção em virtude da elevação dos sítios ativos caracterizados por locais onde a adsorção ocorre devido a presença de grupos químicos superficiais no material (OH⁻ e Si-O-Si). (VAGHETTI, 2009).

Figura 15 – Efeito da massa da paligorsquita

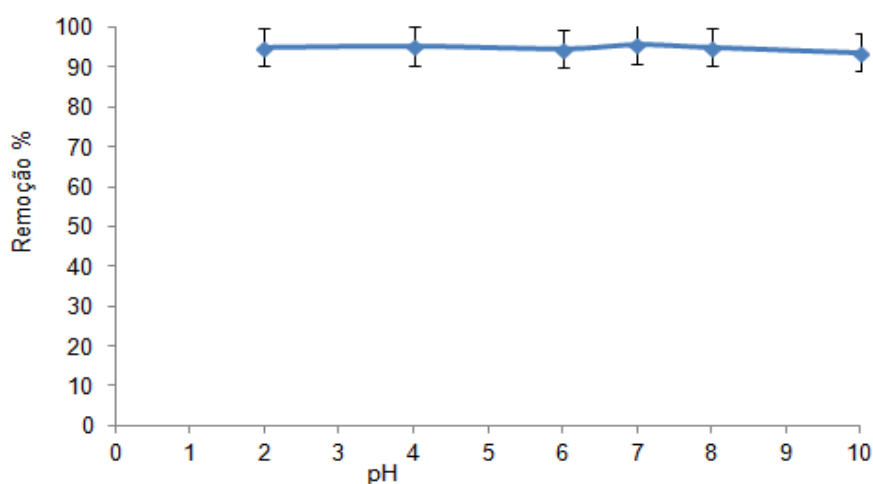


Fonte: Dados da pesquisa (2021)

5.1.2 Efeito do pH

O resultado do efeito do pH na adsorção do VM pela paligorsquita é mostrado na figura abaixo. De acordo com o gráfico a taxa de remoção praticamente permaneceu constante entre os valores de pH de 2 a 10. O estudo do pH é realizado correlacionando com o pH_{pcz}, nesse sentido optou-se em trabalhar com pH em torno de 7 (pH natural) onde a superfície da argila está carregada com carga negativa favorecendo a atração eletrostática com o corante catiônico.

Figura 16 – Efeito do pH



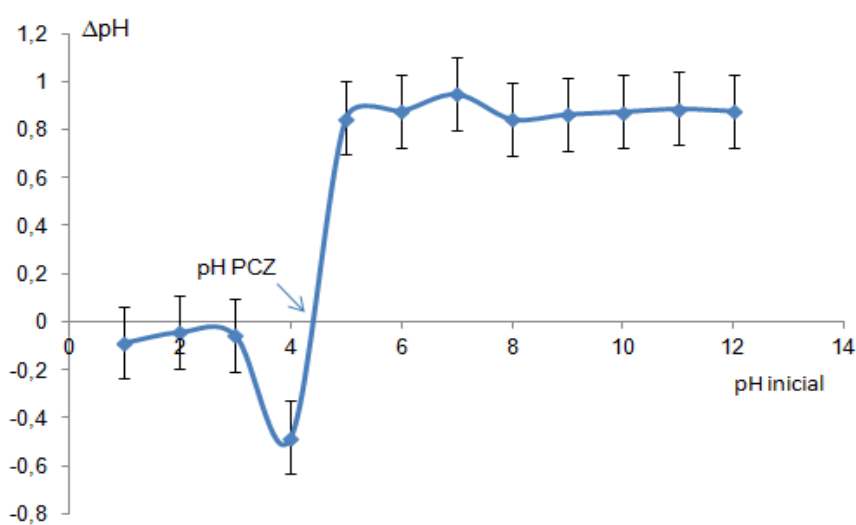
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

5.1.3 Potencial de carga zero

O potencial de carga zero representa o valor do pH no qual um sólido possui cargas elétricas superficiais nulas. Esta medida é importante pois possibilita prever a carga na superfície do adsorvente em relação ao pH. Dessa maneira é possível verificar onde a adsorção ocorre de maneira mais eficiente.

O pH_{pcz} encontrado foi de aproximadamente 4, ou seja, neste valor é observado uma igualdade de cargas positivas e negativas na superfície do material. Quando o pH do meio é inferior ao pH_{pcz} o material adsorvente encontra-se com excesso de carga positiva favorecendo, assim, a adsorção de compostos com cargas negativas, como corantes aniônicos. Por outro lado quando o pH do meio é maior que o pH_{pcz} a superfície do material adsorvente apresenta-se com cargas negativas favorecendo a adsorção de corantes catiônicos, como por exemplo o VM.

Figura 17 - Potencial de carga zero

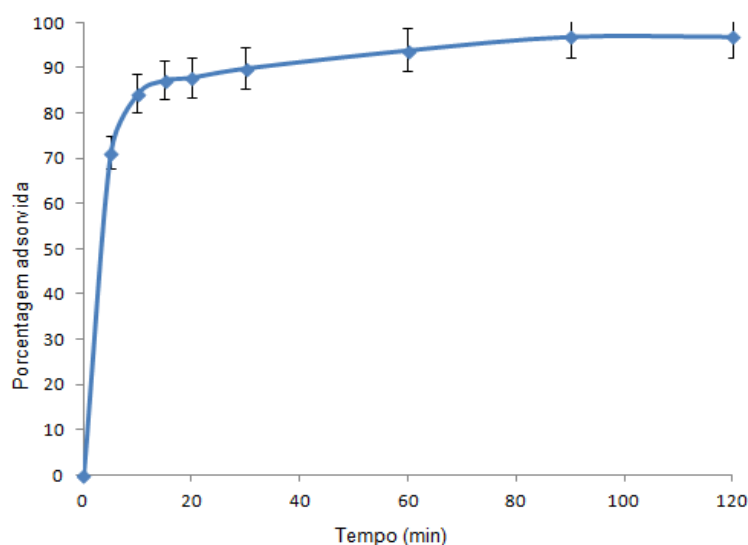


Fonte: Dados da pesquisa (2022)

5.1.4 Tempo de contato

O efeito do tempo de contato na adsorção do corante Violeta de metila está apresentado no gráfico abaixo. O tempo avaliado foi de 0 a 120 minutos. Com base no gráfico é possível perceber que a medida que o tempo de contato aumenta há uma elevação na capacidade de adsorção.

Figura 18 – Efeito do tempo de contato na adsorção do corante



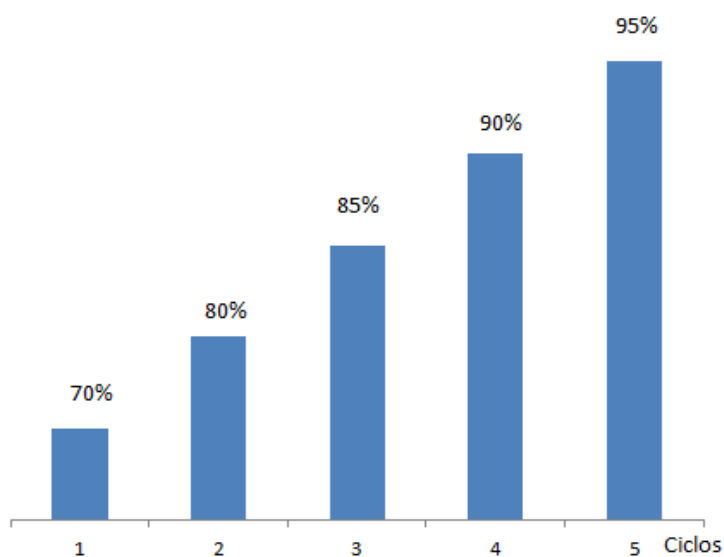
Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Pode-se concluir ainda que o gráfico apresenta três estágios de adsorção. O primeiro estágio ocorre nos primeiros cinco minutos onde percebe-se uma elevação acentuada na taxa de adsorção nos tempos (0 a 5 minutos) que varia de 0% a 88%. O segundo estágio é relativamente mais moderado (30 a 90 minutos) variando de 90% a 95%. Por fim, o terceiro estágio que ocorre em um tempo de 90 minutos apresenta taxa de adsorção constante no decorrer do tempo. Esse comportamento é explicado pela quantidade de sítios ativos presentes na paligorsquita (FILHO et al., 2017). Além disso, a adsorção do corante na paligorsquita aumenta com o tempo de contato entre esses dois materiais até assumir um valor constante. Isso é explicado devido ao equilíbrio dinâmico entre a concentração de corante em solução e a quantidade de corante adsorvida na paligorsquita (DOTTO, 2010).

5.1.5 Dessorção

Uma das propriedades desejáveis de materiais argilosos é a capacidade de regeneração após o processo adsorativo. Tal característica favorece a reutilização do adsorvente sendo importante tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. A análise de dessorção do corante foi realizada em cinco ciclos e observa-se que com o aumento na quantidade de ciclos houve um progressivo aumento na dessorção do material. De acordo com a análise gráfica o resultado mais satisfatório foi encontrado no quinto ciclo. O elevado valor de adsorção obtido em meio ácido ocorre principalmente pelo processo de fisissorção através de interações do tipo Van der waals (FILHO et al., 2017).

Figura 19 – Dessorção



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

6 CONCLUSÃO

O trabalho de caracterização das amostras *in natura* e tratadas com ácido clorídrico (PTHCl) e ácido sulfúrico PTHSO permitiu obter algumas conclusões parciais:

As quantidades elevadas de óxido de silício e alumínio na amostra *in natura* é um indicativo de que o material apresenta em sua constituição caulinita. Além disso, o tratamento ácido aumentou sobremaneira os teores de óxido de silício e isso é justificado pela insolubilidade da sílica a solução ácida.

Todas as amostras tiveram potencial zeta negativo indicando que o material é rico em silicatos de caulinita e paligorsquita.

A análise térmica da amostra *in natura* confirmou o desprendimento dos três tipos de moléculas de água que são característicos da paligorsquita.

Os espectros de infravermelho do material *in natura* confirmaram também algumas bandas características da paligorsquita como por exemplo: vibração em 3116 cm^{-1} é atribuída ao grupo $2\text{Al}_2\text{-OH}$ na camada octaédrica. As amostras tratadas com ácidos apresentaram em seus espectros um ombro em 1088 cm^{-1} característico de característico de sílica.

Em relação aos DRX pode-se concluir que o material em estudo apresenta grau de cristalinidade com picos em $2\theta=8,6^\circ$ característico ao espaço basal da estrutura da paligorsquita. Os difratogramas das amostras modificadas evidenciam que houve alargamento e abaixamento de picos implicando no desfazimento da estrutura.

Nos estudos dos parâmetros de adsorção a concentração mássica otimizada foi de 40 mg acompanhada de um pH de 7 (pH natural), ou seja, acima do pH_{pcz}. O tempo de contato ideal foi de 120 min. Tais parâmetros de adsorção fornecem subsídios que futuramente embasarão pesquisas futuras.

A dessorção do corante retido na paligorsquita foi obtida de forma satisfatória com o ácido acético. Isso é importante devido ao fato do referido ácido não ser considerado tão agressivo se comparado com outros ácidos inorgânicos.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- ARAÚJO MELO, D. M. et al. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1–2, p. 352–355, 2002.
- AWAD, A. M. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, n. January, p. 115719, 2019.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. SEN. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 66–75, 2011.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SEN GUPTA, S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1–3, p. 191–200, 2006.
- CARLOS, A.; APARECIDA, C.; GILBERTO, J. Capacidade de troca catiônica dos colóides orgânicos e inorgânicos de latossolos do Estado do Paraná. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 21, n. 0, p. 491–496, 2008.
- CESSA, R. M. A. et al. Área Superficial Específica, Porosidade Da Fração Argila E Adsorção De Fósforo Em Dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 5, p. 1153–1162, 2009.
- CHEN, H. et al. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 143–150, 2011.
- CHEN, H.; ZHAO, Y.; WANG, A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 346–354, 2007.
- DO NASCIMENTO-DIAS, B. L.; OLIVEIRA, D. F.; DOS ANJOS, M. J. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 2017.
- DOĞAN, M.; ALKAN, M. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 32–41, 2003.

- DOĞAN, M.; ÖZDEMİR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 701–713, 2007.
- DOTTO, Guilherme Luiz. Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Alimentos) - Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.
- DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 9, p. 51–59, 2014.
- EL-DAIRI, M.; HOUSE, R. J. **comparison of methods used to characterize the soil specific surface area of clays** **Handbook of Pediatric Retinal OCT and the Eye-Brain Connection**, 2019.
- ELMOUBARKI, R. et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 16–29, 2015.
- FILHO, A. C. D. et al. Eragrostis plana Nees as a novel eco-friendly adsorbent for removal of crystal violet from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19909–19919, 2017.
- GAN, F. et al. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. **Water Research**, v. 43, n. 11, p. 2907–2915, 2009.
- GARBA, Z. N. et al. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 241, n. April, p. 59–75, 2019.
- HADEN, W. L.; SCHWINT, I. A. Attapulgitite: Its Properties and Applications. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 58–69, 1967.
- HAMEED, B. H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 204–212, 2008.
- HAN, H. et al. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, n. October 2018, p. 780–796, 2019.
- JULIANA, A. et al. Artigo. v. 34, n. 1, p. 91–95, 2011.
- KHORAMI, J.; LEMIEUX, A. Comparison of attapulgitites from different sources using

- TG/DTG and FTIR. **Thermochimica Acta**, v. 138, n. 1, p. 97–105, 1989.
- KHOURY, H. N. Review of clays and clay minerals in Jordan. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 12, n. 23, 2019.
- KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84–99, 2016.
- LI, P. et al. Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 43–48, 2010.
- LIU, H. et al. The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 409–415, 2013.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M. Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. **Quimica Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.
- LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CEREZO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 51–63, 2007.
- LUO, Z. et al. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 222–230, 2015.
- MORAES, J. D. D. et al. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 534, n. 1–2, p. 213–219, 2017.
- MOSBAHI, M. et al. Basic activation of lower Eocene clay from Meknassy-Mezzouna basin (centerwestern Tunisia), synthesis of zeolite and clarification of soybean oils. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 1–11, 2017.
- MYRIAM, M.; SUAREZ, M.; MARTIN-POZAS, J. M. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 3, p. 225–231, 1998.
- NAGEEB, M. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**, 2013.
- PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. D. Adsorbent clays applied in vegetable oil clarification | Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 171–178, 2014.
- PÉREZ, C. A. S. et al. Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras

Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 115–121, 2004.

PINTO, L. I. F. et al. The use of palygorskite as a catalytic support for TiO_2 on the degradation of herbicide: A review. **Materials Science Forum**, v. 930 MSF, p. 568–571, 2018.

RIBEIRO, B. T. et al. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 5–10, 2011.

ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; GUIMARÃES, E. M. Clays and their applications in pottery and ceramics materials. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 1105–1120, 2014.

SANTOS, Maria do Socorro Ferreira dos. Análise da ação da palygorskite no tratamento de efluentes contaminados por chumbo. 2013. 201f. (Tese de Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande - Paraíba - Brasil, 2013. Disponível em:

<http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/8077>

SHUBBAR, A. A. et al. Future of clay-based construction materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 210, p. 172–187, 2019.

SILVA, A. L. et al. Avaliação de novos depósitos de argilas provenientes da região sul do Amapá visando aplicação na indústria cerâmica. **Cerâmica**, v. 64, n. 369, p. 69–78, 2018.

SONG, Y.; DUAN, Y.; ZHOU, L. Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol formed by thiol-ene photopolymerization for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 139–149, 2018.

TAYLOR, P. et al. Desalination and Water Treatment Thermal modified palygorskite : Preparation , characterization , and application for cationic dye- containing wastewater purification. n. November 2014, p. 37–41, 2012.

TEIXEIRA NETO ÉRICO; ALBUQUERQUE, T. Â. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

VAGHETTI, Julio César Pacheco. Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos contaminados com íons metálicos. 2009. 99 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

Porto Alegre, 2009.

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

XAVIER, K. C. M. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 338–347, 2016.

ZHANG, J. et al. XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite. **Clay Minerals**, v. 45, n. 2, p. 145–156, 2010.

ZHU, Y.; CHEN, D. Novel clay-based nanofibrous membranes for effective oil/water emulsion separation. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9465–9471, 2017.