UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

CHRISTIANO GIANESI BASTOS ANDRADE

BENTONITAS BRASILEIRAS SUBMETIDAS À ATAQUES ÁCIDOS
LEVES VISANDO USO INDUSTRIAL

São Paulo
2016

CHRISTIANO GIANESI BASTOS ANDRADE

Bentonitas brasileiras submetidas à ataques ácidos leves
visando uso industrial

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando
Valenzuela Díaz

São Paulo
2016

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 01 de Setembro de 2016.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Catálogo-na-publicação

BASTOS ANDRADE, CHRISTIANO GIANESI BASTOS ANDRADE

Bentonitas brasileiras submetidas à ataques ácidos leves visando uso industrial / C. G. B. A. BASTOS ANDRADE – ver. corr. -- São Paulo, 2016.
151 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Argila 2.Bentonita 3.Montmorilonita 4.Tratamento ácido 5.Uso industrial.
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Aos bravos cientistas desta Nação,
o nosso BRASIL.

AGRADECIMENTOS

Ao Criador, fonte de sabedoria e a luz que nos guia pela longa jornada.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, onde me aprimorei engenheiro.

Aos Coordenadores do Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica pela excelência no ensino e pesquisa.

Ao Professor Doutor Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pelos conhecimentos transmitidos, pela dedicação e apoio na realização deste trabalho.

Aos Professores doutores André Paulo Tschiptschin, Hélio Wiebeck, Samuel Marcio Toffoli e Ticiane Sanches Valera, por todos ensinamentos transmitidos.

Ao Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos colaboradores técnicos e administrativos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica pela dedicação e colaboração.

Aos meus colegas de jornada empírica pela amizade.

À minha família pelo apoio incondicional.

O que me preocupa não é o grito dos
maus. É o silêncio dos bons.
Martin Luther King

RESUMO

As bentonitas, argilas constituídas principalmente de argilominerais esmectíticos, possuem uma enorme gama de aplicações. Entre esses usos temos: aditivos tixotrópicos para fluidos de perfuração de poços de petróleo, ligantes para finos de minérios de ferro e como matéria prima para a obtenção de argilas ativadas com ácidos inorgânicos fortes para descoramento de óleos e purificação de bebidas. Neste último as bentonitas são atacadas com ácidos à temperatura de ebulição ou próxima à mesma. A camada octaédrica dos argilominerais é parcialmente destruída e a área específica apresenta um expressivo aumento. Neste estudo, amostras de bentonitas provenientes da região nordeste do Brasil, foram submetidas a tratamento em condições moderadas, isto é, concentração de solução aquosa de ácido clorídrico 1,5 M, relação argila/solução ácida de 1/10 g/mL, sob temperatura de 90 °C e com tempos de reação de 1, 6, 12, 18 e 24 horas. O objetivo do ataque é obter uma clarificação na argila, por meio da redução das suas impurezas, minerais e orgânicas, sem causar profundas alterações em sua estrutura cristalina. Ao obter êxito no processo proposto, as argilas poderão ser utilizadas na indústria em produtos com alto valor agregado, tais como nanocompósitos, cosméticos e fármacos. As amostras estudadas foram caracterizadas pelos ensaios de Difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), teor de umidade, limite de plasticidade, capacidade de adsorção, área de superfície específica (BET), capacidade de troca de cátions (CTC), estereomicroscopia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) / espectroscopia por energia dispersiva (EDS), nas condições “água” e após ataque ácido leve. Os resultados obtidos com o processo proposto mostraram-se promissores. As argilas tratadas apresentaram redução na quantidade de material orgânico e metais além de cores mais claras.

Palavras-chave: Argila. Bentonita. Montmorilonita. Tratamento ácido. Uso industrial.

ABSTRACT

Bentonites are clays consisting mainly of smectite clay minerals and presents a wide range of applications. Among these uses: thixotropic additives for oil well drilling fluids, binders for fine iron ores and as raw material to obtain activated clays with strong inorganic acids for bleaching oils and purification of beverages. In that case, bentonites are attacked with acids at boiling temperature or close to it. The octahedral layer of clay minerals is partially destroyed and the specific area shows a significant increase. In this study, bentonite samples from northeastern Brazil, underwent treatment in moderate conditions - aqueous concentration of 1.5 M hydrochloric acid, clay/acidic solution relation of 1/10 g/mL, at a temperature of 90 °C and reaction times 1, 6, 12, 18 and 24 hours. The attack aims the clay clarification, by reducing its impurities, minerals and organics, without causing profound changes in their crystalline structure. Been successful the proposed process, clays can be used in products with high added value in industry, such as nanocomposites, cosmetics and pharmaceuticals. The samples studied were characterized by tests of X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF), content humidity, plasticity limit, capacity adsorption or sorption, specific area surface (BET), cation exchange capacity (CEC), stereomicroscopy, scanning electron microscopy (SEM) / energy dispersive spectroscopy (EDS), in conditions "water" and after mild acid attack in moderate conditions. The results obtained with the proposed method proved promising. The treated clays presented a reduction in the amount of organic material and metal as well as lighter colors.

Key-words: Clay. Bentonite. Montmorillonite. Acid treatment. Industrial use.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura da folha octaédrica.....	29
Figura 2 - Diagrama esquemático da estrutura da folha tetraédrica.....	29
Figura 3 - Diagrama esquemático da camada octaédrica na forma hexagona....	30
Figura 4 - Diagrama esquemático da camada tetraédrica na forma hexagonal..	30
Figura 5 - Diagrama esquemático da estrutura das esmectitas.....	41
Figura 6 - Representação esquemática das principais formas dos cristais de esmectita.....	43
Figura 7 - Esquema das reações idealizadas no início do ataque ácido na argila.....	53
Figura 8 - Esquema das reações idealizadas do ataque ácido na argila com o maior tempo.....	53
Figura 9 - Esquema estrutural teórico da bentonita ácida.....	54
Figura 10 - Mapa do estado da Paraíba, Brasil.....	59
Figura 11 - Localização do município de Boa Vista, Paraíba, Brasil.....	60
Figura 12 - Localização do município de Cubati, Paraíba, Brasil.....	60
Figura 13 - Mapa do estado do Rio Grande do Norte, Brasil.....	60
Figura 14 - Localização do município de Lajes, Rio Grande do Norte, Brasil.....	61
Figura 15 - Mapa do estado da Bahia, Brasil.....	61
Figura 16 - Localização do município de Vitória da Conquista, Bahia, Brasil.....	61
Figura 17 - $d_{(001)}$ em Å das amostras estudadas obtidas por difração por raios X em função tempo de tratamento.....	70
Figura 18 - Teores de umidade das amostras em função do tempo de tratamento.....	73
Figura 19 - Limite de plasticidade das amostras estudadas em função do tempo de tratamento.....	74
Figura 20 - Representação gráfica dos valores do ensaio de BET das amostras estudadas em função do tempo de tratamento.....	78
Figura 21 - Representação gráfica do aumento da capacidade de adsorção das amostras estudadas em função do tempo de tratamento (expresso em %).	79
Figura 22 - Capacidade de troca catiônica das amostras estudadas em função do tempo de tratamento.....	80

Figura 23 - Percentuais de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra creme claro tratada em função do tempo de ataque.....	83
Figura 24 - Percentuais de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra chocobofe tratada em função do tempo de ataque.....	84
Figura 25 - Percentuais de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra chocolate B tratada em função do tempo de ataque.....	84
Figura 26 - Percentuais de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra verde clara tratada em função do tempo de ataque.....	85
Figura 27 - Percentuais de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra verde macia tratada em função do tempo de ataque.....	86
Figura 28 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H ₂ O por 24h.....	87
Figura 29 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 1h.....	87
Figura 30 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 6h.....	87
Figura 31 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 12h.....	88
Figura 32 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 18h.....	88
Figura 33 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 24h.....	88
Figura 34 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com H ₂ O por 24h.....	89
Figura 35 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 1h.....	89
Figura 36 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 6h.....	89
Figura 37 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 12h.....	90
Figura 38 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 18h.....	90
Figura 39 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 24h.....	90
Figura 40 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H ₂ O por 24h.....	91
Figura 41 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 1h.....	91
Figura 42 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 6h.....	91
Figura 43 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 12h.....	92
Figura 44 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 18h.....	92
Figura 45 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 24h.....	92
Figura 46 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H ₂ O por 24h.....	93

Figura 47 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 1h.....	93
Figura 48 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 6h.....	93
Figura 49 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 12h.....	94
Figura 50 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 18h.....	94
Figura 51 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 24h.....	94
Figura 52 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H ₂ O por 24h.....	95
Figura 53 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 1h.....	95
Figura 54 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 6h.....	95
Figura 55 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 12h.....	96
Figura 56 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 18h.....	96
Figura 57 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 24h.....	96
Figura 58 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 1.000x.....	98
Figura 59 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 10.000x.....	98
Figura 60 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 35.000x.....	98
Figura 61 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com H ₂ O por 24h	98
Figura 62 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 1h com aumento de 200x.....	99
Figura 63 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 1h com aumento de 1.000x.....	99
Figura 64 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 1h com aumento de 10.000x.....	99
Figura 65 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 1h..	99
Figura 66 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 6h com aumento de 200x.....	100
Figura 67 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 6h com aumento de 1.000x.....	100
Figura 68 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 6h com aumento de 10.000x.....	100
Figura 69 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 6h..	100
Figura 70 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 12h com aumento de 200x.....	101

Figura 71 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 12h com aumento de 1.000x.....	101
Figura 72 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 12h com aumento de 10.000x.....	101
Figura 73 - Espectro da amostra creme claro tratada com HCl por 12h.....	101
Figura 74 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 18h com aumento de 200x.....	102
Figura 75 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 18h com aumento de 1.000x.....	102
Figura 76 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 18h com aumento de 10.000x.....	102
Figura 77 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 18h	102
Figura 78 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 24h com aumento de 200x.....	103
Figura 79 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 24h com aumento de 1.000x.....	103
Figura 80 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 24h com aumento de 10.000x.....	103
Figura 81 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 24h	103
Figura 82 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 200x.....	104
Figura 83 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com H ₂ O 24h com aumento de 1.000x.....	104
Figura 84 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com H ₂ O 24h com aumento de 10.000x.....	104
Figura 85 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com H ₂ O por 24h..	104
Figura 86 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 1h com aumento de 200x.....	105
Figura 87 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 1h com aumento de 1.000x.....	105
Figura 88 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 1h com aumento de 10.000x.....	105
Figura 89 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 1h.....	105
Figura 90 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 6h com aumento de 200x.....	106

Figura 91 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 6h com aumento de 1.000x.....	106
Figura 92 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 6h com aumento de 10.000x.....	106
Figura 93 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 6h.....	106
Figura 94 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 12h com aumento de 200x.....	107
Figura 95 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 12h com aumento de 1.000x.....	107
Figura 96 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 12h com aumento de 10.000x.....	107
Figura 97 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 12h	107
Figura 98 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 18h com aumento de 200x.....	108
Figura 99 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 18h com aumento de 1.000x.....	108
Figura 100 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 18h com aumento de 10.000x.....	108
Figura 101 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 18h.	108
Figura 102 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 24h com aumento de 200x.....	109
Figura 103 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 24h com aumento de 1.000x.....	109
Figura 104 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 24h com aumento de 10.000x.....	109
Figura 105 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 24h.	109
Figura 106 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H ₂ O 24h com aumento de 200x.....	110
Figura 107 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H ₂ O 24h com aumento de 1.000x.....	110
Figura 108 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H ₂ O 24h com aumento de 10.000x.....	110
Figura 109 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com H ₂ O 24h....	110
Figura 110 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 1h com aumento de 200x.....	111

Figura 111 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 1h com aumento de 1.000x.....	111
Figura 112 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 1h com aumento de 10.000x.....	111
Figura 113 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl 1h.....	111
Figura 114 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 6h com aumento de 200x.....	112
Figura 115 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 6h com aumento de 1.000x.....	112
Figura 116 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 6h com aumento de 10.000x.....	112
Figura 117 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl por 6h	112
Figura 118 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 12h com aumento de 200x.....	113
Figura 119 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 12h com aumento de 1.000x.....	113
Figura 120 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 12h com aumento de 10.000x.....	113
Figura 121 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl por 12h...	113
Figura 122 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 18h com aumento de 200x.....	114
Figura 123 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 18h com aumento de 1.000x.....	114
Figura 124 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 18h com aumento de 10.000x.....	114
Figura 125 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl por 18h...	114
Figura 126 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 24h com aumento de 200x.....	115
Figura 127 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 24h com aumento de 1.000x.....	115
Figura 128 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 24h com aumento de 10.000x.....	115
Figura 129 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl 24h.....	115
Figura 130 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H ₂ O 24h com aumento de 200x.....	116

Figura 131 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H ₂ O 24h com aumento de 1.000x.....	116
Figura 132 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H ₂ O 24h com aumento de 10.000x.....	116
Figura 133 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com H ₂ O por 24h...	116
Figura 134 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 1h com aumento de 200x.....	117
Figura 135 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 1h com aumento de 1.000x.....	117
Figura 136 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 1h com aumento de 10.000x.....	117
Figura 137 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 1h.	117
Figura 138 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 6h com aumento de 200x.....	118
Figura 139 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 6h com aumento de 1.000x.....	118
Figura 140 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 6h com aumento de 10.000x.....	118
Figura 141 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 6h.	118
Figura 142 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 12h com aumento de 200x.....	119
Figura 143 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 12h com aumento de 1.000x.....	119
Figura 144 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 12h com aumento de 10.000x.....	119
Figura 145 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 12h....	119
Figura 146 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 18h com aumento de 200x.....	120
Figura 147 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 18h com aumento de 1.000x.....	120
Figura 148 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 18h com aumento de 10.000x.....	120
Figura 149 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 18h....	120
Figura 150 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 24h com aumento de 200x.....	121

Figura 151 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 24h com aumento de 1.000x.....	121
Figura 152 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 24h com aumento de 10.000x.....	121
Figura 153 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 24h....	121
Figura 154 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 200x.....	122
Figura 155 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 1.000x.....	122
Figura 156 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H ₂ O por 24h com aumento de 10.000x.....	122
Figura 157 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com H ₂ O por 24h.	122
Figura 158 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl 1h com aumento de 200x.....	123
Figura 159 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl 1h com aumento de 1.000x.....	123
Figura 160 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl 1h com aumento de 10.000x.....	123
Figura 161 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 1h	123
Figura 162 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6h com aumento de 200x.....	124
Figura 163 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6h com aumento de 1.000x.....	124
Figura 164 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6h com aumento de 10.000x.....	124
Figura 165 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 6h	124
Figura 166 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12h com aumento de 200x.....	125
Figura 167 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12h com aumento de 1.000x.....	125
Figura 168 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12h com aumento de 10.000x.....	125
Figura 169 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 12h..	125
Figura 170 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18h com aumento de 200x.....	126

Figura 171 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18h com aumento de 1.000x.....	126
Figura 172 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18h com aumento de 10.000x.....	126
Figura 173 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 18h..	126
Figura 174 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24h com aumento de 200x.....	127
Figura 175 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24h com aumento de 1.000x.....	127
Figura 176 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24h com aumento de 10.000x.....	127
Figura 177 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 24h..	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distância $d_{(001)}$ da montmorilonita saturada com diferentes cátions e números de moléculas de água.....	42
Tabela 2 - Estatísticas de produção e exportação de bentonitas brasileiras.....	45
Tabela 3 - Reserva e Produção Mundial de Bentonita.....	48
Tabela 4 - Estatísticas sobre importação de bentonitas pelo Brasil.....	50
Tabela 5 - Distâncias Interlamelares das argilas estudadas $d_{(001)}$ em Å.....	69
Tabela 6 - $d_{(001)}$ pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita creme claro atacadas com tempos diferentes.....	70
Tabela 7 - $d_{(001)}$ pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita verde clara atacadas com tempos diferentes.....	71
Tabela 8 - $d_{(001)}$ pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita chocolate com tempos diferentes.....	71
Tabela 9 - $d_{(001)}$ pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita chocobofo atacadas com tempos diferentes.....	71
Tabela 10 - Resultados do teor de umidade para as argilas estudadas.....	72
Tabela 11 - Resultados do limite de plasticidade das argilas estudadas.....	74
Tabela 12 - Resultado do ensaio de BET quesito área da amostra creme claro.	75
Tabela 13 - Resultado do ensaio de BET quesito área da amostra verde macia	75
Tabela 14 - Resultado do ensaio de BET quesito tamanho de poro da amostra creme claro.....	76
Tabela 15 - Resultado do ensaio de BET quesito tamanho de poro da amostra verde macia.....	76
Tabela 16 - Resultado do ensaio de BET quesito volume de poro da amostra creme claro.....	77
Tabela 17 - Resultado do ensaio de BET quesito volume de poro da amostra verde macia.....	77
Tabela 18 - Resultado da área de superfície específica BET das amostras tratadas.....	77
Tabela 19 - Valores de adsorção das amostras estudadas expressas góleo/gargila.....	78

Tabela 20 - valores de adsorção de óleo mineral das amostras estudadas em percentagens.....	79
Tabela 21 - Resultados do ensaio de CTC (meq /100g) das argilas estudadas..	80
Tabela 22 - resultados de CTC amostra creme claro tratada.....	81
Tabela 23 - resultados de CTC amostra chocobofe tratada.....	81
Tabela 24 - resultados de CTC amostra chocolate B claro tratada.....	81
Tabela 25 - resultados de CTC amostra verde clara tratada.....	81
Tabela 26 - resultados de CTC amostra verde macia tratada.....	81
Tabela 27 - FRX da amostra creme claro, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.....	82
Tabela 28 - FRX da amostra chocobofe, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.....	83
Tabela 29 - FRX da amostra chocolate B, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.....	84
Tabela 30 - FRX da amostra verde clara, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.....	85
Tabela 31 - FRX da amostra verde macia, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIPEA - Association Internationale pour l'Etude des Argiles
ASTM - American Society for Testing and Materials
BET - Brunauer Emmet Teller
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
CMS - Clay Minerals Society
CTC - Capacidade de Troca Catiônica
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX - Difração de Raios X
EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva
EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
EP - Escola Politécnica
EUA - Estados Unidos da América do Norte
FOB - *Free on board*
FRX - Fluorescência de Raios X
JNC – Joint Nomenclature Commities
LMPSol - Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos não Metálicos
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
NCM - Nomenclatura comum do MERCOSUL
pH - Potencial Hidrogeniônico
R.O.M. - Run of mine
SP - São Paulo
USBM - United States Bureau of Mines
USNNI - United States National Nanotechnology Initiative
USP - Universidade de São Paulo
 λ - Comprimento de onda de radiação
 θ - Ângulo de incidência
mA - Miliampere
nm - Nanômetro

kV - Kilovolt

Å - Ampère

Å - Angstron

d_{001} - Distância basal

μm - Micron

° - Grau

C - Celsius

$\pm$ - mais ou menos

% - Percentual

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVO GERAL	25
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
1.3 METODOLOGIA.....	26

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 ARGILAS.....	27
2.2 ARGILAS INDUSTRIAIS	31
2.3 HISTÓRIA DA BENTONITA.....	38
2.4 BENTONITA.....	40
2.5 BENTONITA BRASILEIRA.....	44
2.6 RESERVAS MUNDIAIS DE BENTONITA	46
2.7 BENTONITA NA INDÚSTRIA.....	48
2.8 PURIFICAÇÃO DE ARGILAS	50
2.9 BENTONITAS ATIVADAS COM ÁCIDO	52
2.10 BENTONITAS MODIFICADAS POR ATAQUE ÁCIDO LEVE	56

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	59
3.2 MÉTODOS	62
3.2.1 Difração de raios X (DRX).....	63
3.2.2 Teor de umidade	64
3.2.3 Limite de plasticidade.....	64
3.2.4 Área de superfície específica (BET).....	65
3.2.5 Capacidade de adsorção de óleo mineral	65
3.2.6 Capacidade de troca de cátions (CTC)	66
3.2.7 Fluorescência de raios X (FRX)	67
3.2.8 Estereomicroscopia óptica	68
3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	68

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	69
4.2 TEOR DE UMIDADE	72
4.3 LIMITE DE PLASTICIDADE	74
4.4 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET).....	75
4.5 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÓLEO MINERAL.....	78
4.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)	79
4.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	82
4.8 ESTEREOMICROSCOPIA ÓPTICA	86
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	97

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES.....	128

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

CAPÍTULO 1

---

1 INTRODUÇÃO

As argilas são utilizadas desde o início da história do homem, na fabricação de utensílios dos mais rudimentares até peças que utilizam processos sofisticados, em processos construtivos e ainda se fazem presentes na história da arte por meio de esculturas milenares.

Registros apontam o geólogo norte americano, Professor Heinrich Ries da *Cornell University*, como o pioneiro, nos anos 20, nos estudos das argilas em particular. Próximo a 1924, o Professor Ross e seus colegas da *U.S. Geological Survey* iniciaram estudos sobre a composição mineral das argilas. Na mesma época, cientistas da Europa igualmente estudavam as argilas, utilizando a técnica de difração de raios X. Os pioneiros nessa técnica foram Hadding em 1923 na Suécia e Rinne em 1924 na Alemanha (GRIM, 1988).

A literatura atribui à Agricola a primeira definição formal de argila, registrada em 1546 sendo que, desde então, tem sido revisada considerando-se o tamanho da partícula, o grau de plasticidade e ainda a rigidez quando exposta ao fogo (GUGGENHEIM & MARTIN, 1995).

Guggenheim & Martin (1995) sugerem a leitura de Mackenzie (1963) para um relato exaustivo da história da definição da argila, e ainda que desenvolvimentos mais recentes podem ser encontrados em estudos realizados por Weaver (1989).

As argilas, encontradas na crosta terrestre em abundância, são substâncias cristalinas pertencentes à família mineral dos filosilicatos, quimicamente são hidrosilicatos de alumínio que contém em sua estrutura outros íons de metais. Os argilominerais são formados principalmente pela decomposição de micas e feldspatos (SOWERS & SOWERS, 1970; MITCHELL & SOGA, 2005).

Grim (1968) descreve ainda a constituição dos argilominerais por camadas de octaedros com Al nos interstícios e oxigênios ou hidroxilas nos vértices de tetraedros, com Si nos interstícios e oxigênios nos vértices. Cátions de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} etc. podem ocupar o centro de ambas camadas, a octaédrica de oxigênio ou OH^- e a tetraédrica de Al ou O e Si que, em camadas intercaladas, formam as folhas.

Com o avanço da ciência, foram realizados diversos estudos sobre o emprego tecnológico das argilas, como matéria prima na indústria da cerâmica tradicional e avançada, adsorventes, tixotrópicos e catálise, empregados ainda na produção de papel, tintas, cosméticos, fármacos e como carga em nanocompósitos de matriz polimérica (KONTA, 1995; DELLISANTI & VALDRÈ, 2008).

Por apresentar uma ocorrência abundante na natureza e possuir um relativo baixo custo, a argila tornou-se um material com ampla utilização. Interessantes propriedades, tais como elevada área de superfície específica, volume dos poros, porosidade, capacidade de troca catiônica e adsorção possibilitam uma vasta aplicação do material na indústria.

Entre os principais tipos de argilas industriais temos a bentonita. A exploração comercial da bentonita iniciou-se nos Estados Unidos da América do Norte em 1920, alcançando a Europa uma década depois e espalhando-se pelo mundo.

Grim e Güven (1978) empregaram o termo bentonita para argilas essencialmente constituídas de esmectitas cujas propriedades são determinadas por esse mineral, independente de sua origem.

A bentonita pertence ao grupo das esmectitas, anteriormente denominado grupo das montmorilonitas cuja denominação indicava tanto um grupo argilomineral como argilas específicas que apresentam uma estrutura em expansão, excetuando-se a vermiculita. São formadas por camadas do tipo 2:1, compostas por duas folhas de tetraédros de sílica com uma folha de octaedros de alumina no centro (VALENZUELA, 2001).

As cargas elétricas resultantes, em sua maioria, das substituições isomórficas que ocorrem nas camadas octaédricas ou ainda nas tetraédricas possibilitam o deslocamento de cátions que neutralizam a carga apresentada. Nos argilominerais esmectíticos observa-se o desbalanceamento da carga gerado, por exemplo, pela substituição isomórfica do Al pelo Mg na camada octaédrica (MUGGLER, SOBRINHO & MACHADO, 2005).

A evolução tecnológica, principalmente da Engenharia de Materiais, propiciou o surgimento de novas técnicas de tratamento e processamento das bentonitas, surgindo novas aplicações e novos materiais compósitos com propriedades bastante interessantes.

O interesse da ciência pelas bentonitas teve início há aproximadamente um século, quando as bentonitas começaram a ser produzidas comercialmente e dessa maneira os estudos sobre elas ganharam corpo.

No Brasil, o Professor Pérsio de Souza Santos e sua equipe iniciaram na segunda metade do século XX estudos sobre as bentonitas presentes na região do Estado da Paraíba. Esses estudos foram a base para o desenvolvimento de outras investigações científicas sobre as bentonitas e seu emprego tecnológico.

Dentre as argilas, as bentonitas possuem um valor comercial relativamente baixo, uma vez que sua aplicação industrial em produtos de alto valor agregado ainda é tímida.

Os diversos produtos das bentonitas geralmente apresentam médio valor agregado, dentre os quais é possível citar: ligantes de minérios e de moldes de fundição, fluídos para perfuração de poços e ainda adsorventes. Neste último, é utilizada a argila ativada com ácido forte.

A modificação das argilas esmectíticas, por meio de tratamento químico, possibilita o emprego mais nobre da argila, na manufatura de produtos com alto valor agregado.

Para que a bentonita possa ser utilizada na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, além de produtos veterinários e nanocompósitos é necessário que possua um alto grau de pureza e que apresente cores claras, o que é um óbice vez que as bentonitas brasileiras possuem uma quantidade significativa de ferro e outros metais responsáveis pelas cores escuras.

Desse modo, propõe-se o estudo do efeito do ataque ácido em condições moderadas objetivando a purificação das bentonitas e, dessa forma, a obtenção de cores mais claras sem causar significativas alterações em sua estrutura.

Nesta tese considera-se ataque ácido leve quando é realizado com concentrações de ácido menores ou iguais a 1,5 molar, tempos de reação iguais ou menores à 24 horas e temperatura de 90 °C.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar o efeito do ataque ácido leve, utilizando uma solução aquosa de ácido clorídrico, em condições moderadas

visando o descolorimento das bentonitas sem causar grandes modificações em sua estrutura.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar o efeito do ataque ácido leve, utilizando solução aquosa de ácido clorídrico, sob condições moderadas, nas propriedades de cinco bentonitas brasileiras.

Identificar as modificações nas propriedades estruturais das argilas submetidas ao processo proposto, sua purificação e inclusive seu descolorimento.

Avaliar e comparar as propriedades das amostras submetidas ao ataque ácido e apenas em água destilada.

Verificar seu potencial uso em materiais com alto valor agregado, tais como nanocompósitos, cosméticos e fármacos.

1.3 METODOLOGIA

Esta tese está dividida em capítulos, a saber:

No Capítulo 1 são apresentados a introdução, objetivos e metodologia utilizada neste trabalho.

No Capítulo 2 encontra-se a revisão da literatura sobre o tema escolhido.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na realização desta tese.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e realizada a discussão sobre os mesmos.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões sobre o estudo.

No Capítulo 6 encontram-se as referências bibliográficas utilizadas na realização desta tese.

CAPÍTULO 2

---

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ARGILAS

Antes de iniciar-se o assunto propriamente dito, far-se-á uma breve explanação sobre alguns conceitos básicos, sendo que para um aprofundamento sugere-se, dentre outras, a leitura das obras de Grim (1962), Souza Santos (1975), Newman (1987), Valenzuela (1994), Murray (2000), Wenk & Bulakh (2004) e Bergaya, Theng & Lagaly (2006).

Nickel (1995) apresenta os conceitos de mineral, definindo-o como um material originário de processo geológico, com propriedades e composição química definidos, classificado como um elemento ou ainda um composto químico inorgânico; e de rocha, como o resultado da junção de cristais minerais, de um ou mais tipos.

O *International Mineralogical Association* – IMA define a nomenclatura das rochas e dos minerais, adotando as terminações “ito” e “ita”, respectivamente. Algumas nomenclaturas tradicionais, bastante difundidas e anteriores ao IMA permanecem, tais como o caulim e a bentonita, a exemplos de rochas e argilas e ainda como exemplo de mineral, o quartzo (COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007a).

A denominação argilomineral faz referência a materiais presentes na natureza que apresentam estruturas cristalinas em *layers* ou camadas, formados por folhas de tetraedros de SiO_4 , organizados em formato hexagonal e por folhas de octaedros de hidróxidos de metais. Dentre os aproximadamente 40 tipos de argilominerais atualmente conhecidos, são poucos os que demonstram elevado valor para o uso tecnológico em virtude de suas propriedades particulares, constituindo as argilas industriais (MURRAY, 2007; COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007a).

Pertencentes à família mineral dos filossilicatos, os argilominerais em seu estado natural são estruturas cristalinas, silicatos de hidróxido de alumínio que apresentam ainda outros íons metálicos. Os cristais, de tamanho coloidal, apresentam elevada área específica, com dimensões abaixo de 2 μm sendo ainda que, alguns podem apresentar uma parte com dimensões nanométricas, da ordem de 1 a 100 nm (MURRAY, 2000; MITCHELL & SOGA, 2005).

A estrutura do argilomineral é formada pela união das folhas octaédrica e tetraédrica de sílica, que dividem um átomo apical de oxigênio ou hidroxila. A composição e o arranjo são responsáveis pelas propriedades químicas e características físicas do argilomineral. Os argilominerais são classificados pelo tipo de camada, 1:1 a exemplo da caulinita ou 2:1 no caso da esmectita (GRIM, 1968; MURRAY, 2007).

Os argilominerais possuem camadas e estruturas, octaédricas ou tetraédricas. As estruturas são decorrentes das ligações atômicas dos elementos constituintes. Essas estruturas, ao ligarem-se entre si, formam as camadas (GRIM, 1968; SOUZA SANTOS, 1975).

Os argilominerais diferem entre si essencialmente pela composição química e pela estrutura. Com base na semelhança dessas propriedades, os argilominerais são divididos em grupos, a saber: caulim, clorita, esmectita, illita, paligorskita-sepiolita e argilas de camadas mistas (GRIM, 1968; MURRAY 2000).

Segundo Coelho et al. (2007a) as quatro dezenas existentes de argilominerais são classificadas de acordo com sua estrutura cristalina. São dois os tipos de estrutura cristalina, 1:1 e 2:1. Os grupos que apresentam estrutura do tipo 1:1 são: dos argilominerais ferríferos, da caulinita e das serpentinas. O grupo das esmectitas, das cloritas, das micas, do talco-pirofilita, da paligorskita(atapulgita)-sepiolita e das vermiculitas compõem o grupo dos que apresentam estrutura do tipo 2:1.

Finda a breve explanação sobre conceitos básicos, serão apresentadas a seguir algumas das definições de argilas, dentre as diversas existentes.

A argila é um dos materiais mais abundantes na natureza, em sua essência composta por argilominerais. Em sua forma original, apresenta textura terrosa, granulometria fina e, quando misturada à água, plasticidade (BRECK, 1974; BERGAYA, 2006).

A presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, titânio e ferro também são observados, variando seus teores de acordo com a ocorrência da argila, assim como os contaminantes minerais, mica e quartzo (SOUZA SANTOS, 1975; MITCHELL, 1976).

A CMS (*Clay Minerals Society*) e o JNC/AIPEA (*Joint Nomenclature Committee of Association Internationale pour l'Etude des Argiles*) definem argila como um material de ocorrência natural, formado principalmente por finos grãos de

minerais, geralmente plástico quando adicionada água em quantidade apropriada e que apresenta dureza quando seco ou submetido ao fogo (BERGAYA, 2006).

As argilas também podem ser definidas como hidrosilicatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos que possuem estrutura cristalina com forma geométrica precisa e tamanho de grão formados pela combinação de sílica tetraédrica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, unidas por átomos de oxigênio (BRECK, 1974; MITCHELL, 1976).

As partículas da argila são por duas folhas moleculares que se repetem, uma tetraédrica de sílica e outra octaédrica de alumínio ou magnésio, unidas por ligações iônicas-covalentes. Os cristais são formados por múltiplas camadas, que por sua vez, são formadas pela união de diversas folhas (MURRAY, 2007; MITCHELL & SOGA, 2005).

Na Figura 1 é mostrada a estrutura da folha octaédrica formada por oxigênio e hidroxilas com ligação estreita entre si, onde os átomos de magnésio, alumínio e ferro estão arranjados em coordenação octaédrica (GRIM, 1968; MURRAY, 2007).

Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura da folha octaédrica (adaptado de MURRAY, 2007).

Na Figura 2 é mostrada a estrutura da folha tetraédrica, denominada folha tetraédrica de sílica, formada por 4 oxigênios ou hidroxilas equidistantes do átomo central. No centro, comumente apresentam-se o Al^{3+} , Fe^3 , Mg^{2+} , Si^{4+} e Ti^{4+} sendo que ainda podem ocorrer os átomos de Cr^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} e Zn^{2+} (SOUZA SANTOS, 1992; MURRAY, 2007).

Figura 2 - Diagrama esquemático da estrutura da folha tetraédrica (adaptado de MURRAY, 2007).

Esses grupos, que se arranjam nas formas de um octaedro e de um tetraedro, se repetem em duas direções na horizontal formando camadas de simetria hexagonal pela sua união (SOUZA SANTOS, 1992; MURRAY, 2007).

Nas Figuras 3 e 4 são mostrados os esquemas das camadas octaédrica e tetraédrica na forma hexagonal, respectivamente.

Figura 3 - Diagrama esquemático da camada octaédrica na forma hexagonal (adaptado de Souza Santos, 1992).

Figura 4 - Diagrama esquemático da camada tetraédrica na forma hexagonal (adaptado de Souza Santos, 1992).

A composição química e a estrutura cristalina, assim como os minerais e argilominerais constituintes das argilas, são responsáveis por diferentes características físico-químicas, possibilitando a classificação das argilas em cinco grupos principais: grupo da caulinita, grupo da esmectita, grupo das micas, grupo das cloritas, grupo da paligorskita-septiolita e o grupo da vermiculita (SOUZA SANTOS, 1975).

Além dos teores de óxidos (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , K_2O , MgO e Na_2O), da quantidade variável de água, da granulometria e da área específica, outro fator que influi nas propriedades das argilas é a sua capacidade de troca catiônica bem como

os cátions trocáveis (Al, Ca, Fe, H₃O, K, Mg, Na) (GRIM, 1968; SOUZA SANTOS, 1975).

A Capacidade de Troca Catiônica ou de Cátions, medida em milequivalente por cem gramas de argila seca, é a quantidade total de cátions que a argila pode trocar quando em suspensão aquosa. Nessa condição os íons da solução podem intercambiar com os íons da superfície da argila bem como do seu retículo cristalino (SOUZA SANTOS, 1975).

Em sua forma original, são amplamente utilizadas na indústria em uma vasta gama de aplicações, dentre as quais estão a confecção de materiais para construção civil e utensílios, na indústria alimentícia como clarificantes de óleos vegetais, animais e minerais, na fabricação de tintas e vernizes como carga (GRIM, 1962; NORTON, 1973; SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas modificadas sejam organofilizadas, pilarizadas, intercaladas ou atacadas com ácidos, tem sua aplicação crescente e usos mais nobres (VALENZUELA & SOUZA SANTOS, 2001; COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007b).

A aplicação de argilas modificadas em produtos de alto valor agregado é objeto de alguns estudos, principalmente para manufatura de fármacos e cosméticos, além da produção de nanocompósitos poliméricos, por exemplo (VALENZUELA, SOUZA SANTOS & SOUZA SANTOS, 1992; VALENZUELA, 2001).

A contínua pesquisa no processo de modificação das argilas brasileiras faz-se necessária objetivando o aprimoramento das atuais aplicações e o surgimento de possíveis novas, ampliando dessa forma o estudo sobre as argilas avançadas.

2.2 ARGILAS INDUSTRIAIS

As argilas industriais são as argilas utilizadas em determinado processo industrial, após sua extração, beneficiamento e processamento industrial (VALENZUELA, 1994; MURRAY, 2000).

Um fator com grande influência na escolha de uma determinada matéria prima é o seu custo. Este varia de acordo com cada região produtora e igualmente com o mercado que a consome, considerando-se ainda os custos de mineração e transporte (MANNING, 1994; MOORE, 2003).

Conforme Valenzuela et al. (1992) e Coelho et al. (2007a), as principais argilas industriais são compostas pelos seguintes grupos de argilominerais:

- amianto crisotila: amianto;
- caulinita: argila para construção civil, argila plástica ou *ball clay*, argila refratária e caulim;
- montmorilonita: terra *fuller* e bentonita;
- talco-pirofilita: talco
- vermiculitas: vermiculita.

A seguir será feita uma breve descrição sobre as argilas acima mencionadas.

Amianto

O amianto apresenta uma razoável variação em sua composição química, partindo de um silicato de magnésio hidratado com reduzido teor de alumínio, característico da crisotila até silicatos mais complexos com alto teor de sódio, no caso da crocidolita, composta por silicato de ferro e sódio. Existem ainda silicatos de cálcio e magnésio, actinolita e tremolita e os silicatos de ferro e magnésio, amosita e antofilita. Como resultado dessa diversidade, observam-se as tonalidades do material, cinza tendendo ao verde, marrom com amarelo, azul e ainda o branco. Dividem-se em duas famílias: anfibólios e serpentinas. (FRANCO et al., 1972; SOUZA SANTOS, 1975; VIRTÁ, 2005).

Os anfibólios são minerais fibrosos, apresentam cadeia dupla e cristalizam nos sistemas monoclinico, ortorrômbico sendo que uma pequena fração cristaliza no sistema triclinico. Sua composição química é análoga ao dos piroxênios diferindo por apresentar clivagem fibrosa (DEER et al., 1966; MANN, 1983).

As serpentinas, diferente dos anfibólios, cristalizam apenas no sistema monoclinico. São silicatos de magnésio hidratado com estrutura cristalina em folhas, pertencentes ao grupo de minerais aluminosos, são equivalentes magnesianos trioctaédricos da caulinita (BRINDLEY, 1961; VIRTÁ, 2002a).

A crisotila possui a composição igual da serpentina, cristalizando no sistema monoclinico sendo o análogo magnesiano da caulinita, encontrado predominantemente na cor verde pode apresentar variações nas cores branco, amarelo-claro e cinza (SOUZA SANTOS, 1975; CHURG, 1988).

Para o emprego industrial, observa-se o tamanho da fibra, que considera não apenas o diâmetro da fibra como também o comprimento. O processo de moagem é realizado com atenção, vez que determina a dimensão do diâmetro das fibras bem

como o cisalhamento das mesmas. As fibras apresentam comprimento de 12 mm a 15 cm e diâmetro externo de 100 Å a 250 Å (WHITAKER, 1963; DEER et al., 1966; HODGSON, 1979).

O emprego industrial data do início do século XX com o surgimento do fibrocimento, uma mistura de amianto e cimento (1/10), que proporcionou uma gama diversificada de materiais, como por exemplo, dentre outros produtos, telhas, divisórias, tubos e caixas d'água na construção civil, evoluindo para a indústria automobilística principalmente na fabricação de pastilhas de freios (FERREIRA FILHO & LINARES, 2010).

Segundo o DNPM (2014), a Rússia produziu um milhão de toneladas, ocupando a posição de principal produtor global de crisotila, seguido por outros produtores: China (400 mt), Brasil (290 mt) e Cazaquistão (240 mt).

Em 2013 a participação do Brasil no mercado produtor mundial foi de 15,05 % com 290.825 t de fibras de crisotila. Os depósitos do minério serpentenito totalizam 158.425.910 t contendo 10.167.063 t (6,42 %) de crisotila na reserva lavrável (REZENDE, 2014).

Argila para construção civil

A argila para construção civil, também denominada como argilas para finalidades diversas, são argilas que podem apresentar os seguintes argilominerais em sua composição: caulinita, montmorilonita, clorita e illita. Além desses, apresenta ainda outras impurezas como quartzo, pirita, calcário e matéria orgânica dentre outros (PATTERSON & MURRAY, 1983).

Amplamente utilizada na fabricação de tijolos e blocos de diversos tipos, manilhas, telhas, ladrilhos de pisos e agregados leves. Quando queimadas, estas argilas sedimentares apresentam cor avermelhada em diversos tons, origem da denominação cerâmica vermelha. As argilas utilizadas na fabricação de cimento e agregadas leves são escolhidas considerando-se sua composição química, isto é, altos teores de calcário e fundentes (Ca, Fe, K, Mg e Na) para suas respectivas aplicações (SOUZA SANTOS 1975, MURRAY, 1994).

Argila plástica ou “Ball Clay”

O termo *ball clay* tem origem no processo realizado por mineiros ingleses que “rolavam” as argilas plásticas até obter bolas com peso aproximado entre 13 e 23 kilogramas. O termo não possui significado minerológico, comumente empregado

para descrever argilas cauliníticas sedimentares com alta plasticidade e granulometria fina (HOSTERMAN, 1984; MURRAY, 2007).

A argila plástica ou *ball clay* é composta em sua essência por caulinita lamelar com perfil hexagonal, além de ilita, quartzo, mica, montmorilonita e matéria orgânica em teores variáveis. Em seu estado natural, apresentam tons de cor que vão desde o rosa ou creme-escuro até tons de cinza e o preto. Com granulometria mais fina que a do caulim, possuem alta resistência mecânica a verde e alta plasticidade. Após a queima realizada com temperatura acima de 1000 °C permanece com cores claras, no entanto mais escuras quando comparadas ao caulim (HOLDERIDGE, 1956; SOUZA SANTOS, 1975; BURST & HUGHES, 1994).

Os depósitos mais importantes estão localizados nos EUA (OLIVE & FINCH, 1969; MCCUISTON, 1995), Inglaterra (SCOTT, 1929), Alemanha (WILLIS, 2002), e Ucrânia (O'DRISCOLL, 1998).

Também são encontrados depósitos na Argentina (MURRAY, 2007), China, Indonésia e Tailândia (LEONARD, 2000).

No Brasil os principais produtores de argila plástica são os estados de São Paulo e Piauí em menor quantidade. Os estados do Rio de Janeiro, Paraná e Bahia também produzem, embora a argila não apresente todas as propriedades tecnológicas das empregadas na produção de cerâmica para sanitários (SOUZA SANTOS, 1975).

Argilas Refratárias

As argilas refratárias, também conhecidas como *fire clays* ou ainda *refractory clays* são empregadas na manufatura de produtos refratários, isto é, produtos com resistência à altas temperaturas, dentre os quais pode-se citar tijolos com função isolante, almofarizes refratários e tijolos refratários (WORRALL, 1986; MURRAY, 2007).

São compostas por diferentes argilominerais: caulinita, diquita, halosita, ilita, montmorilonita e hidróxidos de alumínio (gibbsite, boemita, diásporo e claquita). Apresentam ainda como impurezas matéria orgânica, sílica coloidal e quartzo. As diferentes proporções conferem à argila suas características únicas. Após a queima com temperatura entre 1250 °C e 1450 °C, apresenta cores que variam desde o creme, passando pelo rosa e prosseguindo ao cinza (SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas refratárias possuem diversas especificações, considerando-se as diferentes aplicações, sendo a principal propriedade a resistência da argila ao calor

e, para aplicações com calor extremo, o cone pirométrico, que considera os efeitos combinados do tempo e temperatura (KEEGAN, 1998; MURRAY, 2007).

As jazidas dos EUA estão localizadas nos estados de Kentucky, Missouri, Ohio e Pensilvânia (PATTERSON & HOSTERMAN, 1992).

Segundo o DNPM (2014), no Brasil, os principais estados produtores são: Minas Gerais, Santa Catarina, Paraná e São Paulo.

Caulim

O caulim é resultado da ação do tempo sobre as rochas feldspáticas, recebe a denominação “primário” quando o depósito encontram-se no local onde a rocha estava e, “secundário” quando transportados pela chuva e sedimentados. Nos secundários, o argilomineral presente no caulim é essencialmente a caulinita com aproximadamente 90% de teor, que é um silicato de alumínio hidratado. Já nos primários, com baixos teores de argilomineral, apresenta a halosita isolada ou misturada com a caulinita com teores elevados de TiO_2 . Podem apresentar como impurezas, esmectita, feldspato, hematita, ilita, mica e quartzo, além de alguns poucos metais pesados em menor quantidade (SOUZA SANTOS, 1975; ELZEA, BRUNS & RICE, 2000; MURRAY, 2007).

Em sua forma natural, apresenta cor clara, geralmente branca, em virtude dos baixos teores de ferro, baixa reatividade e granulometria fina. A fórmula de óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ expressa sua composição química, sendo a da cela unitária, que possui carga elétrica neutra é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (GRIM, 1968; JEPSON, 1984; COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007b).

Os maiores depósitos de caulim estão localizados nos EUA (Alabama, Carolina do Sul e Georgia) e no Brasil (Amapá, Pará e na região da Amazônia), ocorrendo ainda nas Américas (Argentina, Colômbia e México), Austrália, Ásia (China, Indonésia, Japão, Malásia e Tailândia) e na Europa (Alemanha, Inglaterra, República Checa, Rússia e Ucrânia) (PATTERSON & MURRAY, 1984; PICKERING & MURRAY, 1994; ZHENG et al., 1996; AUSTIN, 1998; DICKSON & HARBEN, 2000; KEEGAN, 2000; NEWMAN, 2002; MÁRTIRES, 2010; VIRTÁ, 2002b; MASLENNIKOVA et al., 2004; MURRAY, 2007).

Terra Fuller

Descoberta nos EUA em 1893 por Owl Commercial Co. próximo a Quincy, Fla., a origem do termo remonta à antiguidade, quando a argila era empregada no processo de limpeza da lã bruta, onde toda impureza e o óleo natural eram retirados

após mergulhar a lã num banho de uma suspensão de argila em água. A citação do processo e das pessoas envolvidas está na Bíblia, onde a argila recebe a denominação de terra *fuller* (*terra de bateo*, *terre à foulon* e *fuller's earth*) e as pessoas que as transportavam de *fullers*. A literatura registra a exploração e uso desse mineral de considerável importância sócio econômica desde aproximadamente 5.000 a.C. em Chipre permanecendo em uso até o século XX onde surgiram diversas outras aplicações industriais (GRIM, 1968; PATTERSON, 1974; ROBERTSON, 1986).

Cientificamente, o termo é empregado para designar argilas com alto poder descorante em seu estado natural, isto é, sem sofrer qualquer tratamento químico ou térmico, retiram a cor de óleos minerais, animais ou vegetais (LADDOO & MYERS, 1953; MURRAY, 2007).

As terras *fuller* são compostas essencialmente pelo argilomineral montmorilonita, podendo ser encontradas em camadas mistas clorita-montmorilonita ou illita-montmorilonita e ainda, em algumas ocorrências, conter paligosquita-sepiolita, isto é, são argilas montmoriloníticas ou paligosquíticas, tendo o Mg, presente em abundância, normalmente como cátion trocável. É possível encontrar na literatura outros tipos de terras *fuller*: cauliníticas, haloisíticas, ilíticas e sepiolíticas (PIERSOL et al., 1933; GRIM, 1953 e 1962; SOUZA SANTOS, 1975; CLARKE, 1985; HOSTERMAN & PATTERSON, 1992).

Conforme Murray (2007), as bentonitas cálcicas são chamadas de terra *fuller* na Europa, sendo que nos EUA, o termo é empregado para denominar qualquer material, que na sua forma natural, apresente a capacidade de adsorver água, clarificar e descorar óleos.

Hosterman & Patterson (1992) realizam em sua obra uma compilação sobre a reologia, usos e depósitos de bentonita e terra *fuller* nos EUA e ainda elucidam que, diversos depósitos de argilas esmectíticas passam a ser considerados terra *fuller*, em consequência da definição proposta por Grim & Güven em 1978, que será citada mais a frente.

Para um maior aprofundamento sobre o tema, sugere-se, dentre outros, a leitura: Highley (1972); Patterson (1974), Hosterman (1985), Robertson (1986), Russell (1991) e Heivilin & Murray (1994).

Bentonita

A bentonita será descrita mais adiante item 2.3 na página 38.

Talco

Encontrado nas rochas presentes na crosta terrestre ricas no mineral talco que equivocadamente e amplamente utilizado na indústria para denominar a rocha, conforme explanado por Coelho e colaboradores (2007a) que ainda sugere a designação talcito para a rocha.

O talco pertence ao grupo do talco-pirofilita, um filossilicato com estrutura do tipo 2:1, formado por camadas constituídas por duas folhas tetraédricas de SiO_2 e uma folha octaédrica que contém o cátion Mg, ligados ao grupo OH, formando um “sanduíche” (ZIBIK, 2002; DELLISANTI & VALDRÈ, 2008).

As suas ligações químicas são fracas, conferindo ao material a propriedade lubrificante, vez que o cisalhamento consome menos energia e, por tanto, os cristais clivam com facilidade. Apresenta CTC baixa, da ordem de 1 a 2 meq/100g em virtude da carga da célula unitária ser neutra (BRINDLEY, 1958; NEWMAN, 1987).

A fórmula teórica do talco é expressa por $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, apresentando pequenas variações, onde o Fe^{3+} ou Mg^{2+} podem substituir o Fe^{2+} e ainda, o Al^{3+} ou Ti^{4+} também podem substituir o Si^{4+} (DEER et al., 1966; GUGGENHEIM et al., 2006).

O talco é bastante utilizado em cosméticos na fabricação de produtos conhecidos simplesmente por “talco para bebê” ou “talco para o corpo”, *baby powder* ou *body powder*, tendo seu uso ampliado para a indústria automobilística, utilizado como carga em nanocompósitos de polipropileno com talco, na proporção de 40 % em massa, conferindo ao sistema boas propriedades mecânicas por possuir propriedade hidrofóbica (COELHO; SANTOS & SANTOS, 2007b; MURRAY, 2007).

Pode ainda ser utilizado como carga mineral em tintas, cerâmicas de revestimento, refratários, borracha, plástico e como controle de *pitch* na indústria de celulose e papel (LUZ et al., 2005).

Os maiores produtores mundiais são EUA, Índia e Japão que juntos possuem 84,4 % das reservas mundiais. Em 2013 a China respondeu por 26,9 % da produção mundial com 71.000.000 t, seguida pelo EUA (15,2 %) com 40.100.000 t e Índia (6,8 %) com 18.000.000 t (AMARAL, 2014).

Segundo o DNPM (2014), em 2013 as reservas do mineral no Brasil responderam por 11,8 % das reservas mundiais, com 44.010.000 t e 7,9 % da produção global. Os principais estados produtores são: Minas Gerais, Santa Catarina, Paraná e São Paulo.

Vermiculita

As vermiculitas são muito semelhantes às montmorilonitas, as duas incham, porém na vermiculita ocorre de forma limitada. Apresenta em sua composição ferro e magnésio, tendo o Mg^{2+} como cátion trocável, no entanto os teores da composição química não são conhecidos. Sua granulometria é maior quando comparada à montmorilonita, assim como sua carga por cela unitária (GARRET & WALKER, 1962; HARWARD et al., 1968; SOUZA SANTOS, 1975).

Apresenta CTC elevada, da ordem de 110 a 180 meq/100 g em virtude da carga desbalanceada na célula unitária entre 1,0 e 1,5. A fórmula teórica da cela unitária é expressa por $Mg_6(Al,Si)_8O_{20}(OH) \cdot Mg^{2+}_{0,70}(9,0H_2O)$ (WALKER, 1961; GRIM, 1968).

A vermiculita é bastante utilizada na agricultura, na construção civil e na indústria química, em virtude das propriedades obtidas após suas expansão, resultando em um material com baixas condutividade térmica e densidade, boa capacidade de isolamento acústico e elétrico, apresentando propriedades lubrificantes e inodoro (SOUZA SANTOS, 1975; SOUZA, 2010).

Em 2013 a produção mundial distribui-se da seguinte forma: África do Sul, (29,9 %), EUA (23,0 %) e Brasil (15,6 %), sendo que os maiores depósitos estão localizados nos EUA e na África do Sul (PAULA, 2014).

Segundo o DNPM (2014), o Brasil teve um crescimento em sua participação no mercado mundial com 15,6 % da produção em 2013, passando a ocupar a terceira posição entre os maiores produtores mundiais possuindo ainda uma reserva lavrável de 6.300.000 t, o que corresponde a 10,2 % das reservas mundiais.

2.3 HISTÓRIA DA BENTONITA

A bentonita passa a receber mais atenção no início do século XX, com diversos estudos publicados, dentre os quais estão: Hewett (1917), Wherry (1917), Ross (1923), Ross & Shannon (1925 e 1926), Ross & Kerr (1930), Kelly et al. (1931); Hofmann et al. (1933), Correns & Mehmel (1936), Ardenne et al. (1940), Jordan (1949), Grim & Güven (1978).

De acordo com Hosterman & Patterson (1992), existem registros na lenda indígena dos nativos das regiões de Montana e Wyoming nos EUA, onde a bentonita

era utilizada por suas qualidades medicinais (capacidade de adsorção) e mais tarde empregada pelos primeiros pioneiros na lavagem de roupas e lubrificação das rodas de suas carroças.

O autor cita Darton & Siebenthal (1909) que atribuem à William Taylor o primeiro carregamento comercial de bentonita, em 1888 vindo de Rock River, Albany County, Wyoming, EUA e ainda Phillips & Phillips (1935) que registraram em 1907 o início da produção de bentonita no Texas, empregada como terra *fuller*, tendo relevância industrial apenas após 1920 (PATTERSON & MURRAY, 1983).

Grandes avanços na engenharia advêm das necessidades da sociedade, não diferente disso, no início da II Grande Guerra um dos óbices constituía-se na construção de campos de pouso de modo rápido e que garantissem a segurança dos pilotos. Diante dessa demanda, as universidades iniciaram estudos com destaque para *Cornell University* e o *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), onde as pesquisas tinham por objetivo descobrir compostos para estabilização de solos e, dessa forma, garantir o endurecimento da terra solta onde os campos de pouso fossem construídos (HAUSER, 1941; JORDAN, 1949; ROLLINS, 1969).

Na mesma época, o funcionário público do departamento federal regulatório da aviação, Wright W. Gary propõe a utilização da bentonita no processo de craqueamento do petróleo, testada pela primeira vez por Houndry em 1936, principalmente na produção de combustível para aviação, que até então era utilizado com diferentes tipos de soluções sintetizadas de alumínio e silicatos. O conjunto desses estudos, alguns anos depois, resultou na disseminação do emprego da bentonita na indústria (MILLIKEN et al. 1955; GRIM, 1988; ACS, 1996).

Em 1930 e 1935, o *U.S. Bureau of Mines* (USBM) inicia o registro da produção de bentonita e terra *fuller* nos EUA, respectivamente. Com iniciais 100.000 t de produção a bentonita atingiu 4,5 Mt em 1981 sendo que a terra *fuller* iniciou com 207.000 Mt atingindo algo em torno de 1,8 Mt em 1985. O aumento na produção é atribuído à necessidade do mercado de argila com alto poder de adsorção, sendo utilizada como veículo de fungicida, inseticida e na fabricação de areia higiênica para animais (HOSTERMAN & PATTERSON, 1992),

2.4 BENTONITA

A literatura mostra que a argila bentonita recebeu essa denominação proposta por Wilbur C. Knight em 1898, fazendo referência à localização do depósito descoberto próximo ao Forte Benton, em Montana nos Estados Unidos da América do Norte (GRIM, 1988; HOSTERMAN & PATTERSON, 1992).

No início do século seguinte, em 1908 G.E. Condra seguido de D.F. Hewitt, e E.T. Wherry em 1917 surgiram que a bentonita é uma argila formada a partir da alteração de cinzas vulcânicas, sem considerar as propriedades físico químicas, o que induziu uma aplicação equivocada do termo (GRIM & GÜVEN, 1978; HOSTERMAN & PATTERSON, 1992).

Em 1926, a definição realizada por Ross & Shannon é mais aceita e difundida: uma rocha formada, em sua grande parte, por um argilomineral cristalino formado pela devitrificação e da alteração química de material ígneo, normalmente um tufo ou ainda cinzas vulcânicas, contendo teores variáveis de biotita, feldspato e quartzo dentre outros minerais encontrados em rochas vulcânicas, sendo o argilomineral presente mais comum a montmorilonita, podendo ainda apresentar a beidelita em casos mais raros (GRIM & GÜVEN, 1978; PATTERSON & MURRAY, 1983).

Os estudos continuam de modo que no início da década de 70 diversos autores chegam ao entendimento de que a bentonita é formada a partir da modificação de outros tipos de rochas ígneas e não somente de cinza vulcânica (GRIM, 1968; GRIM & GÜVEN, 1978).

Desse modo, é bastante interessante adotar a definição onde a origem geológica das argilas determina a classificação como bentonitas, respeitando um acordo comum que, se as argilas esmectitas apresentam as mesmas propriedades de bentonitas tradicionais e/ou são comercializadas para a mesma utilização, estas argilas podem ser classificadas como bentonitas (GRIM, 1968; GRIM & GÜVEN, 1978; SOUZA SANTOS, 1975).

O termo bentonita passa a ser utilizado para denominar qualquer argila, independentemente de sua origem, que possua uma composição predominantemente de mineral esmectítico (GRIM & GÜVEN, 1978; GRIM, 1988).

As bentonitas pertencem ao grupo das esmectitas, anteriormente denominado grupo das montmorilonitas cuja denominação indicava tanto um grupo argilomineral

como argilas específicas que apresentam uma estrutura em expansão, excetuando-se a vermiculita, são formadas por camadas com estrutura cristalina do tipo 2:1, pertence ao grupo dos filossilicatos, composta essencialmente por duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha octaédrica de hidroxilas no centro, unidas por átomos de oxigênio, compondo sua camada estrutural, sendo que os espaços entre as camadas são preenchidos por cátions e moléculas de água. As dimensões laterais dessas folhas variam de 300 Å a alguns microns, apresentando ainda espessura da ordem de 1nm. A estrutura é representada na Figura 5 (GIANNELIS, 1995; VALENZUELA, 2001; MORALES et al., 2006; MURRAY, 2007).

Figura 5 - Diagrama esquemático da estrutura das esmectitas (adaptado de MURRAY, 2007).

Sua formula teórica é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{4+n}\text{H}_2\text{O}$, em que n representa a água interlamelar. A composição teórica sem o material interlamelar é dada pela seguinte composição em frações: SiO_2 (66,7 %), Al_2O_3 (28,3%) e H_2O (5 %). Apresentam uma alta alumina como membro final no grupo montmorilonita, com alguma leve substituição do Al^{3+} por Mg^{2+} e nenhuma substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} . De acordo com o tipo do argilomineral esmectítico, podem ocorrer algumas substituições isomórficas moderadas, da ordem de 15 %, como por exemplo, o Mg^{2+} for Al^{3+} nas

folhas octaédricas e o Al^{3+} por Si^{4+} nas folhas tetraédricas (GRIM, 1968; SOUZA SANTOS, 1975; MURRAY, 2007).

Um conceito bastante difundido, com origem nos EUA, é a divisão das bentonitas em dois grupos, as que incham e as que não incham. As primeiras, *swelling bentonites*, quando imersas em água entram em suspensão, inchando até vinte vezes seu volume seco, formando um gel tixotrópico ou sol. Essa é uma propriedade específica da argila, que não é observada em nenhuma outra. Já as bentonitas que não incham (*non-swelling bentonites*) apresentam teores elevados de ferro ou magnésio na folha octaédrica em substituição isomórfica, ou ainda, o Ca e o Mg como cátions trocáveis no lugar do Na. Podem apresentar inchamento se esses teores forem reduzidos (SOUZA SANTOS, 1975; PATTERSON & MURRAY, 1983).

A Tabela 1 apresenta a distância interplanar basal $d_{(001)}$ da montmorilonita saturada com diferentes cátions, Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ e diferentes teores de H_2O interlamelar. Os diferentes valores da distância basal $d_{(001)}$ estão relacionados com a dimensão do cátion localizado no espaço interplanar das camadas 2:1, o M^+ hidratado ou anidro e com o teor de água interplanar associada ao cátion M^+ o que confere a denominação de “argilominerais com basal expansível reversivelmente”, extensível também aos outros argilominerais do grupo esmectita (SOUZA SANTOS, 1975; COELHO; SANTOS & SANTOS, 2007b).

Tabela 1 - Distância interplanar basal $d_{(001)}$ da montmorilonita saturada com diferentes cátions e números de moléculas de água (adaptada de Brindley & Brown, 1980).

número de camadas de H_2O (teórico)	distância interplanar basal $d_{(001)}$ (Å)				
	Ca^{2+}	K^+	Li^+	Mg^{2+}	Na^+
0 (9,50 Å)	9,5	10,0	9,5	9,5	9,5
1 (12,4 Å)	n.d.	12,4	12,4	n.d.	12,4
2 (15,4 Å)	15,4	15,0	15,4	15,4	15,4
3 (18,2 Å)	19,2	n.d.	19,0	19,2	19,0
4 (21,1 Å)	n.d.	n.d.	22,5	n.d.	22,5

n.d. = não disponível

Na Figura 6 é mostrado o aspecto morfológico da bentonita descrito por Grim (1978) onde é possível observar as diferentes formas dos seus cristais. Para um aprofundamento no assunto, sugerem-se as obras: Bates (1958 e 1961), Oberlin & Méring (1962), Méring & Oberlin (1967), Beutelspacher & Van Der Marel (1968), Roberson et al. (1968), Bohor & Huges (1971), Güven & Pease (1975).

Figura 6 - Representação esquemática das principais formas dos cristais de esmectita (adaptado de Grim & Güven, 1978).

A montmorilonita sódica apresenta cristais na forma de pequenas lamelas subédricas muito finas, similares a flocos de milho com textura o que proporciona elevada área de superfície específica, da ordem de 150 a 200 m²/g. Já a montmorilonita cálcica geralmente apresenta partículas maiores, com baixa área de superfície específica, da ordem de 50 a 80 m²/g (KELLER, 1982; MURRAY, 2007).

A bentonita apresenta ainda uma grande gama de cores, partindo das claras até as mais escuras. A cor branca é observada nas montmorilonitas que possuem somente os íons incolores (Al, H, Mg, Si e O) e o cátion trocável M incolor. A presença de cátions coloridos (Cr³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺ e Ni²⁺) na camada 2:1 por substituição isomórfica ou ainda qualquer um deles na posição do cátion trocável M, possibilitarão diferentes cores à bentonita. As impurezas, óxidos e hidróxidos metálicos além da matéria orgânica também conferem cor à argila (SOUZA SANTOS, 1975; MURRAY, 2007)

De uma forma resumida, as bentonitas apresentam as seguintes propriedades tecnológicas: cor variável (creme ao chocolate); alto grau de material coloidal, alta capacidade de adsorção e ativação, área de superfície específica da ordem de 50 a 200 m²/g, carga superficial negativa (responsável pela capacidade de troca catiônica), boa resistência à solventes e à temperatura, alta plasticidade, além da intercalação de moléculas entre suas camadas (GRIM, 1962; GRIM & GÜVEN, 1978; WHITE & HEM, 1983; KOWALSKA et al., 2001; MURRAY, 2007; PAIVA et al., 2007).

2.5 BENTONITA BRASILEIRA

O Brasil produz bentonitas cálcicas, sendo ainda que as bentonitas brasileiras conhecidas são essencialmente policatiônicas, isto é, não possuem nenhum cátion trocável preponderante, sendo utilizada principalmente como ligantes em areias de fundição, dentre outras aplicações (ZANDONADI, 1972; SOUZA SANTOS, 1975; VALENZUELA, SOUZA SANTOS & SOUZA SANTOS, 1992; REZENDE, 2010).

Tal condição possibilita uma aplicação única a esse tipo de bentonita, que após tratamento ácido, utilizando ácidos inorgânicos concentrados, pode adquirir a propriedade descorante de líquidos tais como óleos vegetais e minerais, dessa forma tornando-se argila descorante ativada. Vale lembrar que as terras *fuller* possuem tal propriedade em sua condição natural (VALENZUELA & SOUZA SANTOS, 2001).

Desse modo, as argilas bentonitas policatiônicas, ativadas por ataque ácido são empregadas no processo de descoramento de diferentes tipos de líquidos comestíveis e industriais (VALENZUELA, SOUZA SANTOS & SOUZA SANTOS, 1992).

Souza Santos e colaboradores (1959, 1963, 1965 e 1968) realizaram uma série de trabalhos onde citam as ocorrências das montmorilonitas no Brasil.

As bentonitas policatiônicas provenientes da região norte e nordeste do Brasil são argilas esmectíticas com cátion interlamelar não preponderante, geralmente de cor escura em virtude da alta concentração de ferro (SOUZA SANTOS, 1975; VALENZUELA et al., 1992).

De acordo com Valenzuela (1994), a bentonita brasileira apresenta em sua essência argilominerais esmectita, caulinita e ilita. As cores predominantes são branco, vermelho, verde e chocolate. Alguns depósitos apresentam intercalação da argila com areia, basalto, calcedônia e silte.

Segundo o DNPM (2014) a produção interna de bentonita bruta em 2013 foi da ordem de 434.000 t, distribuída entre os estados da Paraíba (65,8 %), Bahia (27,0 %) e São Paulo (7,2 %). Já a produção de bentonita beneficiada e trocada por sódio, alcançou 314.100 t.

Conforme ainda o DNPM (2014), a produção de bentonita bruta em 2013 teve a seguinte utilização: 60,1 % destinado para o beneficiamento, 14,8 % para fundição, 13,4 % para perfuração de poços de petróleo/gás e outros minerais, 7,4 %

para graxas e lubrificantes, e as menores participações ficaram em 2,5 % para refratários, 1,0 % para construção civil e 0,8 % para cosméticos, sendo que 80 % da produção da bentonita moída e seca foi utilizada para graxas e lubrificantes e os 20 % restantes para a indústria de óleos comestíveis. A bentonita trocada por sódio teve o seguinte emprego: pelletização de minério de ferro (49,5 %), fundição (26 %), ração animal (11,3 %), construção civil (4,3 %), outros produtos químicos (4,3 %), fertilizantes (3,2 %) e extração de petróleo e gás (0,27 %).

Segundo o DNPM (2014) a quantidade total de bentonita exportada em 2013 foi da ordem de 15.164 t e US\$-FOB 9.677.000 compostos da seguinte forma: bens primários com 14.615 t e US\$-FOB 9.536.000 e bens manufaturados (mineral natural ativado) com 549 t e US\$-FOB 141.000. Os principais países consumidores da bentonita brasileira, em 2013, foram: África do Sul (46 %), Argentina (11 %), Colômbia (6 %); Austrália (5 %) e Quênia (4 %), consumidores de bentonita primária. A bentonita ativada foi exportada para: Panamá (68 %), Angola (16 %), Uruguai (9 %), Venezuela (4 %) e Colômbia (1 %). A Tabela 2 apresenta os dados da produção e exportação da bentonita brasileira nos anos de 2011 a 2013.

Tabela 2 - Estatísticas de produção e exportação de bentonitas brasileiras.
Adaptado de sumário mineral brasileiro (DNPM, 2014).

	Discriminação	Unidade	2011(r)	2012(r)	2013(p)
Produção	Bruta (R.O.M.)	T	566.267	512.975	434.000
	Comercializada	T			
	Bruta	T	98.725	117.475	123.062
	Moída Seca	T	34.386	35.700	8.350
	Comercializada	T			
	Moída Seca	T	34.254	36.033	8.350
	Ativada	T	294.782	286.016	305.746
	Comercializada	T			
	ativada	T	292.717	287.302	302.586
Exportação	Bentonita Primária	T	14.915	17.356	14.615
	NCM's 25081000	10 ³ US\$-FOB	9.575	11.102	9.536
	Bentonita Ativada	T	1.134	794	549
	NCM 38029020	10 ³ US\$-FOB	254	191	141

(NCM) nomenclatura comum do MERCOSUL; (R.O.M.) *run of mine*.

Ainda conforme o DNPM (2014), o consumo da bentonita bruta distribuiu-se entre os estados Paraíba (79,3 %), São Paulo (12,5 %), Minas Gerais (4,6 %), Rio Grande do Sul (1,7 %) e Santa Catarina (1,4 %). O consumo da bentonita moída e seca dividiu-se entre os estados do Paraná (72 %), São Paulo (22,6 %) e Bahia (5,4 %). Já o consumo da bentonita ativada foi distribuído entre os estados de Minas

Gerais (37 %), São Paulo (23,4 %), Espírito Santo (22,5 %), Santa Catarina (9,2 %), Rio Grande do Sul (2,5 %), Goiás (2,3 %), Paraíba (1,5 %) e Rio de Janeiro, Paraná e Distrito Federal (juntos 1,6 %).

O Brasil importa a bentonita sódica vez que não existem depósitos do material no território nacional (REZENDE, 2010).

2.6 RESERVAS MUNDIAIS DE BENTONITA

A seguir, serão apresentadas as principais reservas produtoras de bentonita ao redor do planeta.

As maiores reservas mundiais produtoras de esmectita estão localizadas nos EUA. Nos estados de Dakota do Sul, Montana e Wyoming são produzidas bentonitas sódicas (ELZEA & MURRAY, 1994). Nos estados de Alabama, Mississippi e Texas estão localizadas reservas de bentonitas cálcicas que não incham e apresentam feldspato, quartzo, mica como impurezas (GRIM & GÜVEN, 1978; MERRILL, 1983). As reservas localizadas nos estados de Nevada, Arizona e Califórnia são encontradas bentonitas com diferentes composições. Em Nevada são produzidas bentonitas cálcicas e sódicas, apresentando teores de calcita, dolomita e mica (PAPKE, 1969 e 1970; GRIM & GÜVEN, 1978). No Arizona as bentonitas são cálcicas com alto teor de magnésio, da ordem de 5 a 6 %, apresentando ainda feldspato, quartzo, mica e algum teor de caulinita como impurezas (GRIM & GÜVEN, 1978). Na Califórnia as bentonitas são do tipo que incham, apresentam baixo teor de sílica, alto teor de magnésio e ainda 1 % de lítio (HOSTERMAN & PATTERSON, 1992).

As principais reservas de bentonita na Europa estão na Alemanha, que produz bentonitas cálcicas em sua essência e exerce um importante papel no mercado europeu e mundial (GRIM & GÜVEN, 1978), na Grécia, produtora de bentonitas cálcicas com altos teores de magnésio (CHRISTIDIS et al., 1995; CHRISTIDIS, 2001), na Inglaterra onde as bentonitas são cálcicas (HALLAM & SELWOOD, 1968) e na Itália, que também produz bentonita cálcica (PIETRACAPRINA et al., 1987).

A Ásia também possui significativas reservas de bentonita. Os principais produtores são a China, onde a bentonita cálcica é tratada com carbonato de sódio

transformando-se em sódica (CROSSLEY, 2003), na Índia onde é produzida uma bentonita cálcica com considerável grau de pureza (SIDDIQUIE & BAHL, 1965). O Japão produz bentonitas sódicas com teores de quartzo, opala com cristobalita e trimidita (opala C-T) e óxidos de ferro como impurezas (IWAIO, 1969). Na República da Geórgia encontram-se depósitos de bentonitas cálcicas e sódicas que apresentam como impurezas o quartzo e opala C-T (RATEEV, 1967).

No continente africano também são encontrados depósitos de bentonitas. Na África os maiores depósitos estão na Argélia e na parte norte de Marrocos, onde a bentonita com altos teores de magnésio são produzidas. Na África do Sul a bentonita produzida apresenta elevado grau de pureza e em Moçambique os depósitos são de bentonita cálcica (GRIM & GÜVEN, 1978).

Na América do Sul, as principais reservas encontram-se no Brasil, que serão discutidas a seguir, e na Argentina, que produz uma bentonita sódica com altos teores de ferro e magnésio, apresenta em sua composição quartzo, feldispato, biotita, muscovita, clinoptilolita e opala C-T. As reservas estão distribuídas nas províncias de Mendoza, Neuquen, Rio Negro, San Juan e na Patagônia (GRIM & GÜVEN, 1978; LOMBARDI et al., 2003; MURRAY, 2007).

Segundo Silva (2014), houve um incremento de 2,5 % na produção mundial de bentonita principalmente com o crescimento da produção realizada na Grécia, que ocupa o segundo lugar no âmbito da produção mundial. Os países estrangeiros produtores de bentonita adotam a estratégia de não divulgar as estimativas de suas reservas, que são consideráveis. No Brasil a estimativa da reserva nacional é de 35,7 Mt distribuída da seguinte forma: Rio Grande do Sul com 2,0 %, Bahia com 8,4 %, Paraíba com 20,8%, estado de São Paulo com 24,2 % e Paraná com 44,7 % do total das reservas nacionais.

A Tabela 3 apresenta a produção e a reserva mundial segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral Brasileiro (2014) onde é possível observar que EUA, Grécia e Turquia ocupam a posição de maiores produtores mundiais de bentonita com participação de 48,8 %, 11,8 % e 3,9 % respectivamente.

Tabela 3 - Reserva e Produção Mundial de Bentonita.
Adaptado de sumário mineral brasileiro (DNPM, 2014).

Discriminação	Reservas (10 ³ t)	Produção (t)		
Países	2013(p)	2012(r)	2013(p)	(%)
Brasil ⁽¹⁾	35.704	512.975	434.000	4,3%
Estados Unidos ⁽²⁾		4.980.000	4.950.000	48,8%
Grécia ⁽³⁾		800.000	1.200.000	11,8%
Turquia	Reservas	400.000	400.000	3,9%
Alemanha ⁽²⁾	mundiais	375.000	350.000	3,5%
Ucrânia	abundantes.	210.000	210.000	2,1%
Outros países		2.615.000	2.595.000	25,6%
TOTAL	nd	9.893.000	10.139.000	100,00%

(t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

(1) Reservas incluem somente a reserva medida e o dado para produção compreende apenas a bentonita bruta.

(2) produção substituída pelas vendas apuradas do produto.

(3) produção abarca apenas a bentonita bruta.

2.7 BENTONITA NA INDÚSTRIA

O uso industrial das bentonitas é vasto, uma ampla gama de aplicações industriais é possível em virtude de suas propriedades químicas e físicas únicas (HARTWELL, 1965; GRIM & GÜVEN, 1978; GOMES, 1988; PATTERSON & MURRAY, 1983; MURRAY, 2007; CUTRIM et al., 2015).

Para o uso industrial, geralmente as bentonitas precisam estar livres de impurezas minerais. Geralmente, o método utilizado é a sedimentação, onde as impurezas precipitam permanecendo sedimentadas e a parte argilomineral fica em suspensão no sobrenadante (SOUZA SANTOS, 1975; VALENZUELA, 2001).

Observam-se também os teores de SiO₂ e Al₂O₃, a estabilidade química, o valor do pH, a capacidade de troca de cátions e inchamento, a composição mineral, granulometria, resistência ao fogo e alvura (GRIM & GÜVEN, 1978; GARZON et al., 2010).

Nas obras de Déribéré (1952), Souza Santos (1975), Grim & Güven (1978), Patterson & Murray (1983), Harben (1995), Murray (2007) e Savic et al. (2014) é possível encontrar o detalhamento dos diversos usos industriais da bentonita.

Dentre as diversas aplicações da argila na indústria, a seguir são apresentadas, de forma sucinta, as principais:

- na indústria de construção pesada e mineração na construção de barragens, em concretos e solos como impermeabilizantes (GRIM, 1962;

ROBERTS & SHIMAOKA, 2008; PUMA et al., 2013; FAN et al., 2013; SOUCY, 2013).

- na indústria das cerâmicas branca e vermelha, na manufatura de peças de louça, porcelanas para uso doméstico e técnico, azulejos, pastilhas e material para banheiros; telhas, tijolos, lajes e pisos (GRIM, 1962; SOUZA SANTOS, 1975, MURRAY, 2007, BARNES, 2014; OLIVEIRA et al., 2016).
- na indústria metalúrgica no processo de fundição atuando como peletizantes de minério de ferro e aglomerantes de areia para moldes (GRIM, 1962; SOUZA SANTOS, 1963 e 1975; MURRAY, 2007).
- na proteção ambiental como agente na remoção de poluentes (TAHIR & RAUF, 2006; MASOOLEH et al., 2010; CHAARI et al., 2011; STOJILJKOVIC et al., 2013; MOWLA et al., 2013; ABDELWAHAB, 2013; DORDIO & CARVALHO, 2014; SALEH, 2014; VAZZOLER, 2014).
- na indústria do plástico e borracha como carga (CARRETERO, 2002; RAY & OKAMOTO, 2003; FRATZL & WEINKAMER, 2007; LOPEZ-GALINDO et al., 2007; ZHU et al., 2011; MUKHERJEE, 2013; FERMINO et al., 2015 e 2016; GONZALES FERNANDES et al., 2016; KOMATSU et al., 2016).
- na indústria cosmética e farmacêutica como carga ativa e inerte (CHOY, 2007; WU et al., 2010; SHIRA et al., 2012; CHRZANOWSKI et al., 2013; MOVAHEDI et al., 2013).
- na indústria alimentícia como descorantes de óleos minerais e vegetais, clarificantes de bebidas, caldo de cana de açúcar e vinhos atuando também como depurantes de água (SOUZA SANTOS, 1959; RICH, 1960; GRIM, 1962; LAMBRI et al., 2012; DIBLAN & OZKAN, 2013; KAUR et al., 2013; LIRA et al., 2013; LI et al., 2013; FOLETTO et al., 2013).
- na indústria têxtil utilizada em diversos processos (YUEN et al., 2006; PARVINZADEH & EBRAHIMI, 2011; GASHTI et al., 2013; NEHRA et al., 2013; PARVINZADEH et al., 2014).
- na indústria com agente tixotrópico em lamas utilizadas na perfuração de poços para prospecção de petróleo, minérios e água (CHENG et al., 2012; ABDOLU et al., 2013; BOHNHOFF et al., 2013; SCALIA et al., 2013).
- na indústria química como diluentes de pesticidas e inseticidas além da utilização em catalisadores no processo de refino do petróleo e como carga em detergentes (GLENN et al., 1999; ABDELAZIZ et al., 2003; PATEIRO-

MOURE et al., 2009; FENG-LG, 2011; JHA et al., 2011; REYES, 2011; ERSOY et al., 2013; FLORES CESPEDDES et al., 2013; XIAOYU et al., 2013).

Segundo o DNPM (2014), a indústria brasileira importou em 2013 um total de 133.243 t de bentonita bruta e beneficiada, totalizando o valor de US\$-FOB 34.186.000. A bentonita bruta respondeu por 96 % da quantidade total importada e 82 % do valor total, sendo importada dos seguintes países: Argentina (63 %), Índia (26 %), EUA (6 %), Uruguai (3 %) e Espanha (1 %). O Brasil importou bentonita ativada da Indonésia (36 %), EUA (29 %), Argentina (16 %), China (11 %) e França (6 %).

A Tabela 4 apresenta os valores de importação de bentonita bruta e ativada realizada pelo Brasil entre os anos de 2011 a 2013.

Tabela 4 - estatísticas sobre importação de bentonitas pelo Brasil.
Adaptado de sumário mineral brasileiro (DNPM, 2014).

Discriminação		Unidade	2011(r)	2012(r)	2013(p)
Importação	Bentonita Primária	t	197.303	159.622	128.076
	NCM's 25081000	10 ³			
		US\$-FOB	33.159	27.469	28.060
	Bentonita Ativada	t	4.552	4.234	5.167
	NCM 38029020	10 ³			
		US\$-FOB	6.771	6.571	6.126

(NCM) nomenclatura comum do MERCOSUL; (R.O.M.) *run of mine*.

2.8 PURIFICAÇÃO DE ARGILAS

Conforme explanado anteriormente, os diferentes teores de impurezas na argila tais como óxidos metálicos, carbonatos e matéria orgânica, interferem diretamente em suas propriedades, de modo que, quando a argila é objeto de estudo ou ainda utilizada como matéria prima na indústria, precisa estar livre de impurezas.

Para tanto, faz-se necessária a purificação da argila utilizando processos físicos ou químicos.

Quando a origem geológica do depósito onde ocorre a extração da argila é conhecida, o processo de purificação utilizado é a lavagem com água, menos agressivo à estrutura cristalina do argilomineral, porém bastante trabalhoso e demorado (VAN OLPHEEN, 1963; BERGAYA, 1978; BENNA et al., 1999).

Esse método é realizado em duas etapas, a troca do Na^{+} seguida pela lavagem. Inicialmente, a argila é cuidadosamente dispersa numa solução de NaCl com concentração 1 M sendo agitada por 12 h. Após o término do período, a solução é separada por centrifugação. Nas argilas saturadas com o cátion Ca^{2+} o processo deve ser repetido por pelo menos 5 vezes. A lavagem final com água é realizada por diálise (sete dias) seguindo para secagem a 60 °C (um dia) e colocado por duas semanas em freezer-seco. Este processo propicia preservação da estrutura cristalina da argila, em contrapartida, o longo tempo e a baixa quantidade de material purificado (1/3 do peso inicial) são fatores a serem considerados (CARRADO et al., 2006).

O método mais difundido para purificação de argilas é o fracionamento por sedimentação após a remoção das impurezas. O fracionamento por tamanho é recomendado para argilas retiradas do solo, vez que geralmente apresentam diferentes tipos e quantidades de argilominerais, indesejado para diversas aplicações na indústria cerâmica (TRIBUTH, 1976; TRIBUTH & LAGALY, 1986; KÖSTER, 1996).

A decomposição dos carbonatos pode ser realizada utilizando tratamento da argila com complexos de cátions divalentes utilizando ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) ou ainda com uma solução tampão. Em casos onde os teores de carbonatos são elevados, o processo utilizado, com duração aproximada de dois dias, é o tratamento com uma solução diluída de ácido clorídrico, observando o pH que deve permanecer acima de 4,5 para evitar mudança na estrutura cristalina da argila (KÖSTER et al., 1973; TRIBUTH & LAGALY, 1986; KÖSTER, 1996 e 1997).

A sílica amorfa é dissolvida numa solução de carbonato de sódio a 5% (g/g) à temperatura de ebulição. A reação dificulta a dissolução dos óxidos e hidróxidos de metais, sendo recomendado que este processo seja feito após a purificação dos carbonatos, da matéria orgânica e dos óxidos e hidróxidos (STUL & VAN LEEMPUT, 1982). Um método recomendado para dissolver os alofanos, sem atacar outros argilominerais, é o tratamento no escuro utilizando uma solução de ácido oxálico com pH 3,5 (PARFITT, 1989).

Os óxidos e hidróxidos, de alumínio, ferro e magnésio são dissolvidos com complexos de citrato multivalentes. Utilizando o sal de sódio do ácido ditionoso (ditionito de sódio) o Fe(III) reduz para o Fe(II), formando um complexo de citrato estável. Outro método, mais eficiente que o ditionito, é a utilização do agente redutor

TiCl₃ conjugado com EDTA. Ainda é possível utilizar uma solução ácida de oxalato de sódio (1M NaCl + 0,1M Na₂C₂O₄ + 0,1M HCl) para atacar a argila por alguns minutos e imediatamente após realizar a lavagem com 1M NaCl + 0,1M Na₂C₂O₄ por repetidas vezes (MEHRA & JACKSON, 1960; HOLMGREN, 1967; RYAN & GSCHWEND, 1991; JANEK et al., 1997).

A matéria orgânica pode ser removida por oxidação. Os elementos mais empregados neste processo são: peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio (ANDERSON, 1963), água de bromo (PÉREZ-RODRIGUEZ & WILSON, 1969; MITCHELL & SMITH, 1974) e persulfato conjugado com bicarbonato de sódio, tetraborato de sódio ou fosfato dissódico. Aparentemente causa pouco ou nenhum dano significativo ao argilomineral (MEIER & MENEGATTI, 1997; MENEGATTI et al., 1999).

A purificação utilizando ácido inorgânico será descrita a seguir.

2.9 BENTONITAS ATIVADAS COM ÁCIDO

As argilas podem ser modificadas com boa facilidade, utilizando processos de relativa baixa complexidade. Tal característica confere ao material uma ampla gama de aplicações e usos (BERGAYA & LAGALY, 2001).

Dentre as argilas para uso industrial, alguns grupos tem estudado a preparação utilizando ataque ácido em altas concentrações para obter clareamento, produzindo argilas com cor branca ou similar (SOUZA SANTOS, 1975; VALENZUELA, 2001).

Um método bastante difundido e bastante utilizado para a modificação das argilas é o tratamento ácido, utilizando-se ácidos inorgânicos em altas concentrações. Por uma questão econômica, na Europa o ácido mais utilizado no tratamento das argilas é o clorídrico sendo que nos EUA é o ácido sulfúrico (SOUZA SANTOS, 1975).

As bentonitas cálcicas são as argilas utilizadas no processo de modificação, vez que são, em sua essência, argilas montmoriloníticas onde o cátion saturante predominante é o cálcio. Existem ainda alguns tipos de montmorilonita em que o tratamento ácido apresenta um efeito negativo na argila, como no caso da bentonita

sódica de Wyoming (NUTTING, 1943; GRIM, 1962; SOUZA SANTOS, 1975; COELHO; SANTOS & SANTOS, 2007b).

O método consiste na modificação da argila natural transformando-a em argila ácida. O ataque da argila com ácido inorgânico forte promove a substituição dos cátions interlamelares (Ca^{2+} , K^+ e Na^+) pelo cátion hidrogênio ou hidroxônio, promovendo ainda a diminuição dos teores de ferro, alumínio e magnésio (GRIM, 1962; SOUZA SANTOS, 1975; TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009).

A literatura propõe que o ácido inicia a interação com a argila pelas extremidades, seguindo em direção ao interior e criando uma grande área de superfície específica. Ocorre a remoção de dois grupos de hidroxila juntamente com metade dos átomos de Al da estrutura. Conforme aumenta o tempo do ataque ácido, igualmente aumenta a dissolução do alumínio octaédrico terminando com um esqueleto de sílica tetraédrico. Nas bentonitas “ativáveis” a última fase é raramente observada vez que na camada octaédrica alguns cátions permanecem, de forma desordenada, por sustentar as folhas de sílica remanescentes (MILLS et al., 1950; VACCARI, 1999).

As reações idealizadas são mostradas nas Figuras 7 e 8:

Figura 7 - Esquema das reações idealizadas no início do ataque ácido na argila (Adaptado de Siddiqui, 1968).

Figura 8 - Esquema das reações idealizadas do ataque ácido na argila com o maior tempo (Adaptado de Siddiqui, 1968).

A movimentação do alumínio remanescente, localizado na estrutura tetraédrica ligado à 4 átomos de oxigênio também remanescentes, do plano octaédrico e para o tetraédrico, cria uma carga negativa na estrutura cristalina, balanceada pelos íons de hidrogênio que estão na superfície e, dessa forma,

tornando a superfície bastante ácida (SIDDQUI, 1968; SCHOONHEYDT & JOHNSTON, 2006).

Thomas e colaboradores (1950) propõem uma estrutura idealizada para a bentonita ativada por ácido, mostrada na Figura 9.

Figura 9 - Esquema estrutural teórico da bentonita ácida (adaptado de Thomas et al., 1950).

A ativação ácida elimina inúmeras impurezas da argila, cria mesoporos além de desorganizar a estrutura, aumentando a área de superfície específica. As argilas modificadas por meio de tratamento ácido apresentam boa estabilidade térmica, aumento da porosidade, da área de superfície específica e acidez (VACCARI, 1999; RODRIGUES et al., 2006; TEIXEIRA NETO & TEIXEIRA NETO, 2009).

A composição química, a estrutura cristalina e as propriedades físicas dos argilominerais tratados com ácido sofrem uma alteração. Observa-se uma pequena dissolução dos componentes esmectíticos com o H^+ substituindo os cátions interlamelares e a eliminação de cátions estruturais. As folhas octaédricas e tetraédricas dissolvem-se nesse processo (VALENZUELA et al. 1992; VALENZUELA & SOUZA SANTOS, 2001).

Os diversos estudos conduzidos sobre este tema apresentam variação quanto ao tipo e concentração do ácido utilizado, a temperatura e o tempo do tratamento e, por fim, a temperatura e o tempo de secagem das amostras. Por outro lado, são poucos os que apresentam uma comparação quanto ao efeito de cada uma das variáveis na modificação das argilas, sendo que estas atingem um estado ótimo em suas propriedades em função do tempo e temperatura de reação, do tipo e

concentração do ácido utilizado, da relação argila/solução (g/mL) e da granulometria da argila (PERMIEN & LAGALY, 1994).

A redução de elementos estruturais e a modificação da estrutura do argilomineral são observadas à temperatura de 95 °C (GUARINO, 1999).

Existem ainda autores que consideram as temperaturas próximas à 150 °C sendo ótimas para o processo de ativação ácida das argilas (RHODES et al., 1991).

O processo de ataque ácido utilizando altas concentrações de ácido orgânico é utilizado para modificar a argila que terá como principais aplicações descorantes e adsorventes, usualmente empregadas em processos de clareamento de óleo, graxa e gorduras orgânicas minerais e animais. Este processo promove aumento da área específica da argila pela desorganização da estrutura, aumento dos mesoporos e limpeza das impurezas minerais. Outro benefício do ataque ácido é o aumento de áreas ácidas com mais poros, uma propriedade excelente quando aplicado para catálise (VOLZONE, 1986; VACCARI, 1999; VALENZUELA, 2001; PEREIRA et al. 2005; CUTRIM et al., 2015).

O alto poder descorante das argilas submetidas ao tratamento ácido é atribuído à substituição dos cátions trocáveis pelo hidrogênio, que criam uma carga negativa na superfície da argila, permanecendo neutra no interior, a modificação da composição química da superfície e ao aumento da área específica (MILLIKEN et al., 1955; SOUZA SANTOS, 1975; BERGAYA & LAGALY, 2001).

Siddiqui (1968) e Burghardt (1931) discorreram brevemente sobre o processo do tratamento da argila com ácidos inorgânicos fortes realizado em escala industrial. Os autores alertam ainda que na época, inúmeros foram os métodos desenvolvidos, no entanto, poucas informações encontradas na literatura e cita, por fim, as principais patentes sobre diferentes métodos desenvolvidos:

- Alemanha: Fuller's Earth Union Ltd. (1957); Puddington & Farnand (1960); Jones et al. (1963).
- EUA: Spicer & Pierce (1948); Hickey (1949 e 1951); Christiansen (1951); Horn & Kahn (1951); Mickelson (1954); Taipale (1959); Greene & Allegrini (1960); Talvenheimo (1960); Mickelson et al. (1961); Pedler (1962);
- Dinamarca: Christiansen (1949).
- França: Folliet & Sarndenrichin (1951); SCC (1951);
- Inglaterra: Laurence (1953); Newmann (1959).
- Itália: Klavaty (1952); Ollano (1954).

- Japão: Kuwada & Sugawara (1951 e 1953); Midzuno et al. (1955).
- Rússia: Kagamova & Shakhova (1959).

Algumas pesquisas têm sido conduzidas no sentido de estudar o comportamento da argila ativada por ácido forte, dentre as quais pode-se citar: Volzone et al. (1986), Valenzuela (1989), Christidis et al. (1997), Dombrowsky & Henderson (1997), Foletto et al. (2000), Valenzuela & Souza Santos (2001); Gates et al. (2002), Silva et al. (2002), Venaruzzo et al. (2002), Vlasova et al. (2003), Safa Ozcan & Ozcan (2004), Pereira et al. (2005), Foletto et al. (2006), Onal & Sarikaya (2007), Carrado & Komadel (2009), Makhoukhi et al. (2009), Steudel et al. (2009), Tomić (2011); Foletto et al. (2013), Lacin et al. (2013), Ajemba (2014) e Jeenpadiphat & Tungasmita (2014).

2.10 BENTONITAS MODIFICADAS POR ATAQUE ÁCIDO LEVE

De um modo geral, todo processo de purificação é complexo, o que demanda tempo e recursos, humanos e físicos, tornando-se bastante dispendioso. No caso particular em estudo da bentonita, o processo consiste na seleção e segregação da montmorilonita propriamente dita das impurezas associadas. Tais impurezas comprometem as aplicações da bentonita vez que compõem óbices em suas propriedades de grande relevância (BERGAYA et al., 2006).

A modificação das argilas utilizando ataque ácido leve, amplia o estudo das argilas especiais, visando o uso industrial para produtos com alto valor agregado, criando assim uma nova aplicação mais nobre para a bentonita.

Foram realizadas diversas pesquisas com várias palavras chave tendo-se encontrado muito pouca literatura sobre ataques com ácidos leves. Entre os resultados pode-se citar: Teixeira-Neto & Teixeira-Neto (2009) onde cita o uso da argila submetida ao ataque com ácido leve em catálise, Bastos Andrade e colaboradores que desde 2013 publicam artigos sobre o efeito do ataque com ácido leve em diferentes tipos de bentonita brasileira.

Dentre as diversas aplicações industriais com produtos de alto valor agregado, surge a possibilidade da utilização da bentonita, modificada por ataque ácido em condições moderadas, como matéria prima na manufatura de nanocompósitos poliméricos, cosméticos e fármacos.

Os estudos sobre nanocompósitos argila/polímero ganharam importância há pouco mais de uma década, quando os resultados das pesquisas realizadas pelo departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota sobre nanocompósitos poliméricos utilizando argila como carga foram utilizados na indústria, resultando inclusive em patentes registradas por Usuki, Kato e Okada em 1996 e 1999 (BLUNSTEIM, 1965; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; GALIMBERTI, 2011).

Pesquisas realizadas sobre a adição de argilas modificadas em matrizes poliméricas resultaram em novos materiais nanocompósitos com melhores propriedades quando comparadas ao polímero puro, tais como estabilidade térmica, resistência química, propriedades mecânicas, menor permeabilidade a água, hidrocarbonetos e gases além de retardante de chamas (OKADA et al., 1988; USUKI, HASEGAWA & KATO, 2005).

A bentonita, que tem como seu maior constituinte a montmorilonita, é bastante utilizada como carga na produção de nanocompósitos poliméricos, conferindo novas propriedades ao material (ESTEVES, TIMMONS & TRINDADE, 2004).

Da mesma forma, o emprego da bentonita na indústria farmacêutica é elevado, vez que a montmorilonita é responsável por suas propriedades funcionais.

A utilização indiscriminada da argila em tratamentos medicinais, cosméticos e/ou terapêuticos representa um grande equívoco por tratar-se de um material rico em componentes e propriedades. Do mesmo modo, ignorar resultados positivos obtidos em tratamentos representa igual ou maior ignorância (ABEHSEIRA, 1999; BOURGEOIS, 2006; GOMES & SILVA, 2007).

Para o emprego da argila com os propósitos mencionados, faz-se necessária a caracterização físico química e biológica do material, determinando-se dessa forma o grau de pureza e o enquadramento do material em parâmetros específicos (ANSEL, POPOVICH & ALLEN, 2000; LOYOLA & NARIO, 2001).

As argilas possuem uma boa capacidade de adsorção e dessorção de moléculas orgânicas, o que confere ao material uma ampla utilização como suportes e carregadores na indústria de fármacos (WAIK, BANKER & DEKAY, 1996; HOYO, VICENTE & RIVES, 2001).

Em virtude da sua composição, inúmeros elementos orgânicos e partículas de silicato de alumínio, a argila possui propriedades que colaboram com ações cicatrizante, antisséptica e adsorvente. Pode ser empregada como protetores

dermatológicos e gastrointestinais, máscaras faciais e cremes. Atualmente é bastante utilizada em terapias realizadas em spas (SOUZA SANTOS, 1975; CARRETERO 2002; BOURGEOIS, 2006).

As argilas atuam como reforço em hidrogéis compósitos de álcool polivinílico (PVA) e montmorilonita, obtendo resultados superiores quando comparados aos hidrogéis puros, apenas PVA, nos quesitos transmissão de vapor de água e nas propriedades térmicas e mecânicas (KOKABI, 2007).

A liberação controlada de fármacos também sofre uma melhora, vez que o fármaco é liberado de forma constante, em doses terapêuticas, praticamente durante todo o tempo de ação do fármaco (LYRA, 2007).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Foram estudadas cinco amostras de argila esmectítica, provenientes dos municípios de Boa Vista (latitude: 07° 15' 34" S e longitude: 36° 14' 24" W; altitude: 493m e área: 448,2 km²) e Cubati (latitude: 06° 52' 06" S e longitude: 36° 22' 31" W; altitude: 555m e área: 161,3 km²) ambos no estado da Paraíba, do município de Lajes (latitude: 05° 42' 00" S e longitude: 36° 14' 41" W; altitude: 199m e área: 668,6 km²) no estado do Rio Grande do Norte e Vitória da Conquista (latitude: 14° 51' 58" S e longitude: 40° 50' 22" W; altitude: 923m e área: 3216 km²) no estado da Bahia, integrantes da região nordeste do Brasil, a saber:

- Creme claro (Cubati, PB);
- Chocobofoe (Boa Vista, PB);
- Chocolate B (Lajes, RN);
- Verde Clara (Boa Vista, PB);
- Verde Macia (Vitória da Conquista, BA).

As amostras são parte integrante da coleção de argilas do Laboratório de Materiais Não Metálicos Pêrsio de Souza Santos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Nas Figuras 10 a 16 são mostradas a localização dos municípios de origem das argilas em estudo assim como os mapas dos seus estados.

Figura 10 - Mapa do estado da Paraíba, Brasil (adaptado de Google maps, 2015).

Figura 11 - Localização do município de Boa Vista, Paraíba, Brasil
(adaptado de Google maps, 2015).

Figura 12 - Localização do município de Cubati, Paraíba, Brasil
(adaptado de Google maps, 2015).

Figura 13 - Mapa do estado do Rio Grande do Norte, Brasil
(adaptado de Google maps, 2015).

Figura 14 - Localização do município de Lajes, Rio Grande do Norte, Brasil (adaptado de Google maps, 2015).

Figura 15 - Mapa do estado da Bahia, Brasil (adaptado de Google maps, 2015).

Figura 16 - Localização do município de Vitória da Conquista, Bahia, Brasil (adaptado de Google maps, 2015).

Para a realização dos ensaios nas amostras submetidas ao tratamento, foram utilizados os seguintes compostos:

- acetato de amônio 3M P.A.
- álcool etílico absoluto
- ácido bórico, solução aquosa 4 %
- ácido clorídrico P.A.
- água destilada
- carbonato de sódio P.A.
- fenolftaleína P.A.
- hidróxido de sódio P.A.
- óleo mineral grau cosmético
- sal quaternário, cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC-50)

3.2 MÉTODOS

Este trabalho foi separado em três etapas, a saber:

- Preparação das argilas
- Tratamento ácido
- Caracterização

ETAPA I

Nesta etapa do trabalho, foram beneficiadas as amostras de bentonitas brasileiras.

Utilizou-se moinho de facas para desagregar as argilas, em sua forma natural, que seguiram para moinho de bola vibratória até obter a passagem em peneira com abertura de malha ABNT 200 (0,0075 mm) por completo, em seguida submetidas à secagem à $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

ETAPA II

As amostras foram tratadas com soluções aquosas de ácido clorídrico 1,5 M, preparadas com água destilada.

Em um recipiente de vidro, a solução ácida foi adicionada à argila utilizando a relação massa/volume na solução ácido/argila de 1g/10mL. Foi realizada homogeneização manual.

Os reatores com as dispersões foram fechados com tampa de polipropileno e colocados em estufa à temperatura de 90 °C, com variação de ± 5 °C. Cada amostra foi ensaiada com os seguintes tempos de reação: 1, 6, 12, 18 e 24 horas.

Após cada tempo de tratamento, os reatores com as dispersões foram retirados da estufa. Após resfriamento natural as argilas foram lavadas, por filtração à vácuo utilizando funil cerâmico de Buchner e Kitassato, com água destilada até obter pH próximo ao neutro (7-8), e então submetidas à secagem à 60 °C ± 1 °C por 24 horas. Em seguida as amostras foram moídas em moinho de bola vibratória até passagem em peneira com abertura de malha ABNT 200 (abertura 0,075 mm).

Como referência, foram preparadas amostras de cada argila tratadas apenas com água destilada, em reator fechado à temperatura de 90 °C ± 5 °C, com tempo de reação de 24 h. O material filtrado foi seco em estufa à temperatura de 60 °C ± 1 °C por 24 h, retirado e moído em moinho de bola vibratório até passar novamente por completo em peneira com abertura de malha ABNT 200.

ETAPA III

A caracterização das amostras tratadas foi realizada pelos ensaios de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), teor de umidade, limite de plasticidade, capacidade de adsorção de óleo mineral, área de superfície específica (BET), capacidade de troca de cátions (CTC), estereomicroscopia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando detectores de elétrons secundários e espectroscopia por energia dispersiva (EDS), nas condições “atacada só com água” e após ataque ácido leve.

A seguir, os ensaios realizados neste trabalho serão descritos.

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

O método empregado foi o de varredura, onde a amostra na forma de pó é bombardeada com raios X.

Foi utilizado um equipamento da marca Phillips, modelo XPERT MPD com radiação Cu K α , corrente de 40 mA, tensão de 40 kV, tempo por passo de 1,0 s e velocidade varredura de $2\theta / s = 0,020$.

O ensaio foi realizado no laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP, a uma temperatura de 15 °C.

3.2.2 Teor de Umidade

O ensaio de teor de umidade base seca foi realizado com objetivo de identificar a quantidade de perda de água das amostras seguindo o procedimento: em uma balança analítica, pesou-se 1 grama de argila tratada, transferida para vidro de relógio e colocada em forno à temperatura de 110 °C por 24 horas. Após esse período, as amostras foram retiradas e novamente pesadas.

O teor de umidade foi calculado utilizando a seguinte expressão:

$$U_{seca\%} = [(P_U - P_S) / P_S] \times 100 \quad (1)$$

Em que:

U_{seca} - teor de umidade

P_U - peso da amostra úmida

P_S - peso da amostra seca

O ensaio foi realizado no laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP), à temperatura ambiente.

3.2.3 Limite de Plasticidade

O ensaio foi realizado baseado na norma NBR 7180/84 com objetivo de identificar o limite de plasticidade das amostras seguindo o procedimento: em uma balança analítica, pesou-se 1 grama de argila tratada, transferidas para vidro de relógio e adicionadas gotas de água purificada misturando-as à argila utilizando

espátula, até obter uma esfera homogênea. Após a obtenção das esferas, as amostras esféricas foram pesadas bem como a quantidade de água purificada utilizada.

O ensaio foi realizado no laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP, à temperatura ambiente.

3.2.4 Área de Superfície Específica (BET)

A técnica tradicional para determinar a área da superfície específica foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, originando a denominação BET. A área específica superficial do material é o total da superfície exposta da partícula, sendo definida pela divisão da área pela massa do pó em m^2/g . Este é um parâmetro importante vez que a reatividade do material está diretamente relacionada com o aumento da área de superfície específica, isto é, quando a área de superfície específica do material aumenta, sua reatividade também aumenta (SINTON, 2006).

Este teste permite a obtenção da área de superfície específica do material, tamanho dos poros e ainda a capacidade de adsorção e dessorção.

O ensaio foi realizado em equipamento analisador de partícula marca Micrometrics modelo ASAP 2010 nos laboratórios de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP).

3.2.5 Capacidade de adsorção óleo mineral

Este ensaio foi desenvolvido e realizado no laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP, baseado nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99.

Pesou-se 0,5 g da amostra de argila em balança analítica. Transferiu-se o material para um receptáculo retangular de tela de aço inox com abertura de malha ABNT 200 (0,0075 mm) previamente mergulhado em recipiente com óleo mineral, retirado após 2 minutos aguardou-se escorrer o óleo por 15 segundos e então, pesou-se o conjunto em balança analítica. O conjunto com a amostra foi mergulhado no recipiente com óleo mineral, onde permaneceu por 15 minutos, quando foi retirado e, por 15 segundos aguardou-se antes de pesar.

O valor do óleo adsorvido, $\text{g}_{\text{óleo}} / \text{g}_{\text{argila}}$ foi obtido pela expressão:

$$\text{Ads} = (\text{Po} - \text{Ps}) / \text{Ps} \quad (2)$$

Em que:

- Ads - valor da adsorção (em $\text{g}_{\text{óleo}} / \text{g}_{\text{argila}}$)
- Po - peso após incorporação do óleo mineral
- Ps - peso da amostra seca

3.2.6 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O ensaio de capacidade de troca catiônica foi realizado conforme o método do acetato de amônio em um equipamento destilador de nitrogênio da marca Marconi, modelo MA-036Plus, no laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP.

Foram utilizadas 5,0 gramas de cada amostra, pesadas em balança analítica, transferidas para um tubo de erlenmeyer com 200 mL de acetato de amônio 3 M. Procedeu-se a agitação constante, em agitador magnético por 12 horas. Cada amostra foi lavada com álcool etílico e centrifugada com objetivo de retirar o acetato de amônio, operação que foi repetida.

A amostra, já centrifugada e sem álcool, foi submetida à secagem em estufa por 24 horas à $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em almofariz, o material seco foi desagregado manualmente.

Pesou-se 1,5 gramas do material em balança analítica e o mesmo foi transferido para um frasco de Kjeldahl com 50 mL de água destilada.

Adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína e realizou-se a acoplagem do frasco ao equipamento. Uma quantidade suficiente de hidróxido de sódio a 50 % foi adicionada para obter cor rosada na solução do frasco, que passou a receber vapor liberando, dessa forma, amônia. Em um tubo de erlenmeyer com 50 mL de ácido bórico a 4 % o NH_3 foi capturado após passar por um destilador. O ácido bórico, contendo indicador misto (vermelho de metila a 0,50 % e verde de bromocresol a 0,75 % em álcool etílico), passou da cor inicial vermelha para cor verde conforme recebe o NH_3 . O tempo aproximado de destilação foi de 10 minutos, findo o processo de destilação, retirou-se o tubo de erlenmeyer do equipamento e iniciou-se o procedimento de titulação de solução com ácido clorídrico 0,1 N até obter a alteração da cor, retornando ao vermelho inicial, quando foi anotado o volume utilizado de solução.

O valor do CTC foi obtido utilizando-se a expressão:

$$\text{CTC} = (f_{\text{cHCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 100) / M \quad (3)$$

Em que:

CTC - capacidade de troca catiônica

f_{cHCl} - fator de correção do ácido

V_{HCl} - volume do HCl utilizado na titulação (em mL)

M - massa da amostra (em grama)

3.2.7 Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores dos elementos foram determinados por análise quantitativa em amostra fundida com tetraborato de lítio anidro, por comparação utilizando materiais certificados de referência na calibração Rochas TBL. A perda ao fogo (PF) foi realizada à 1.050 °C por 1 h.

O ensaio foi realizado em espectrômetro por fluorescência de raios X modelo Axios Advanced, marca PANalytical no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP (LCT/PMI/EPUSP), em São Paulo, SP.

3.2.8 Estereomicroscopia Óptica

Foram pesadas 0,2 g de cada amostra em pó, passantes em peneira com abertura de malha ABNT 200, colocadas em placa de vidro quadrada com 30 mm de lado e submetidas à secagem em estufa por 60 °C por 24 h. A amostra seca foi fixada no porta amostra do equipamento e realizada a microscopia.

A análise por microscopia óptica foi realizada em um equipamento marca Zeiss modelo STEMI 2000 C, no laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

O ensaio foi realizado utilizando detectores de elétrons secundários em um equipamento marca Philips, modelo XL30 EDAX no laboratório de Microscopia e Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LabMicro/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP.

As amostras em pó, passantes em peneira com abertura de malha ABNT 200, foram recobertas com uma fina camada de ouro utilizando equipamento metalizador e fixadas no porta amostra do equipamento utilizando uma fita adesiva de carbono.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os resultados das distâncias interplanares obtidos pela análise das curvas de DRX das amostras estudadas, utilizando o método do pó, estão apresentados na Tabela 5. As Tabelas 6 a 9 apresentam de forma individualizada os resultados do pico de esmectita $d_{(001)}$ além da intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo em 3,33 Å.

Tabela 5 - Distância basal $d_{(001)}$ em Å das argilas tratadas com H₂O e HCl por diferentes tempos.

Amostras	Tratamento					
	H ₂ O 24h	HCl 1h	HCl 6h	HCl 12h	HCl 18h	HCl 24h
Creme claro	15,28	15,45	14,73	15,16	15,12	15,86
Chocobofo	14,60	14,60	14,00	14,20	14,60	14,90
Chocolate B	15,00	15,25	14,76	15,28	15,73	16,83
Verde Clara	15,05	14,53	15,14	15,38	15,31	15,62
Verde Macia	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d

Os valores da distância basal obtidos estão em conformidade com os valores encontrados na literatura que para a montmorilonita cálcica com duas moléculas de água está da ordem de 14,2 Å a 15,4 Å (GRIM & GÜVEN, 1978; BRINDLEY & BROWN, 1980; MURRAY, 2007).

Conforme exposto na Tabela 5, é possível observar que, de um modo geral, a intensidade do pico esmectítico $d_{(001)}$ tende a diminuir conforme ocorre o aumento do tempo de ataque o que evidencia uma possível destruição da camada octaédrica do argilomineral, no entanto sem significativas alterações, corroborado na literatura por Grim (1968), Souza Santos (1975); Dombrowsky & Henderson (1997) e Valenzuela & Souza Santos (2001).

As amostras tratadas com ácido clorídrico por 6h apresentaram uma considerável redução em comparação às demais, indicando nesses casos uma maior destruição da camada octaédrica.

A Figura 17 apresenta de forma gráfica os resultados obtidos no ensaio de DRX em função do tempo de ataque das amostras estudadas onde é possível observar um comportamento bastante similar aos das amostras estudadas.

Figura 17 - Distância interplanar $d_{(001)}$ em Å das amostras estudadas obtidas por difração por raios X em função do tempo de tratamento.

Nas Tabelas 6 a 9, são apresentados os resultados de forma individualizada para cada amostra estudada da distância interplanar e as intensidades do pico de quartzo em 3,33 Å e do pico da esmectita. É possível observar um incremento e uma redução nos valores indicando uma purificação das amostras e uma possível destruição da estrutura cristalina.

Tabela 6 - Distância interplanar do pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita creme claro atacadas com tempos diferentes.

Amostra	Pico de esmectita $d_{(001)}$ (Å)	Intensidade do pico de esmectita (counts)	Pico de quartzo em 3,33 Å intensidade (counts)
H ₂ O 24 h	15,28	144	n/a
HCl 1 h	15,45	140	50
HCl 6 h	14,73	122	77
HCl 12 h	15,16	104	58
HCl 18 h	15,12	80	50
HCl 24 h	15,86	64	80

Tabela 7 - Distância interplanar do pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita verde clara atacadas com tempos diferentes.

Amostra	Pico de esmectita $d_{(001)}$ (Å)	Intensidade do pico de esmectita (counts)	Pico de quartzo em 3,33 Å intensidade (counts)
H ₂ O 24 h	15,05	150	255
HCl 1 h	14,53	100	290
HCl 6 h	15,14	90	590
HCl 12 h	15,38	80	250
HCl 18 h	15,31	70	300
HCl 24 h	15,62	100	340

Tabela 8 - Distância interplanar do pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita chocolate B atacadas com tempos diferentes.

Amostra	Pico de esmectita $d_{(001)}$ (Å)	Intensidade do pico de esmectita (counts)	Pico de quartzo em 3,33 Å intensidade (counts)
H ₂ O 24 h	15,00	170	720
HCl 1 h	15,25	140	750
HCl 6 h	14,76	130	750
HCl 12 h	15,28	115	810
HCl 18 h	15,73	95	950
HCl 24 h	16,83	75	915

Tabela 9 - Distância interplanar do pico de esmectita, intensidade dos picos de esmectita e intensidade dos picos de quartzo das amostras de bentonita chocobofe atacadas com tempos diferentes.

Amostra	Pico de esmectita $d_{(001)}$ (Å)	Intensidade do pico de esmectita (counts)	Pico de quartzo em 3,33 Å intensidade (counts)
H ₂ O 24 h	14,60	120	571
HCl 1 h	14,60	100	441
HCl 6 h	14,00	128	226
HCl 12 h	14,20	97	259
HCl 18 h	14,60	95	188
HCl 24 h	14,90	90	205

É possível ainda observar nas Tabelas 6 a 9 que, de um modo bastante similar, as amostras submetidas ao tratamento apresentaram uma quebra na ordem de empilhamento das camadas, apresentando valores reduzidos da intensidade de pico de esmectita.

A intensidade do pico esmectítico $d_{(001)}$ das amostras tratadas com ácido tende a diminuir, conforme já exposto, indicando uma possível destruição da camada octaédrica.

O aumento do pico de quartzo observado nas amostras com tempo de ataque maior indica uma possível dissolução parcial dos minerais da argila e inversamente, a sua diminuição pode indicar uma evidência da purificação das argilas submetidas ao tratamento.

4.2 TEOR DE UMIDADE

A água presente na bentonita pode ser encontrada tanto no espaço interlamelar (água de constituição) como na sua superfície armazenada nos seus poros (água de adsorção) (SOUZA SANTOS, 1975).

A hidratação do argilomineral apresenta três formas distintas: a condensação da água livre armazenada nos microporos; hidratação interlamelar das superfícies internas que ocorrem nas partículas dos minerais constituintes da argila; hidratação contínua que ocorre tanto nas superfícies internas como externas, observada no fenômeno de adsorção (BERGAYA et al., 2006).

Como resultado do ensaio de teor de umidade base seca, foram obtidos os seguintes valores apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do teor de umidade para as argilas estudadas após tratamento com água e ácido clorídrico em diferentes tempos.

Amostras	Tratamento					
	H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Creme Claro	7,82%	7,52%	7,95%	7,81%	8,09%	8,19%
Chocobofo	10,86%	9,76%	11,83%	10,77%	10,06%	8,35%
Chocolate B	11,12%	9,84%	11,83%	11,68%	10,47%	6,90%
Verde Clara	9,18%	8,96%	9,22%	8,10%	9,08%	7,52%
Verde Macia	8,13%	10,86%	10,95%	10,21%	8,10%	6,67%

É possível observar na Tabela 10 a variação do teor de umidade nas amostras tratadas de acordo com o tempo de tratamento, apresentando uma significativa redução nas amostras submetidas ao ataque ácido por 24h,

possivelmente consequência da destruição parcial da estrutura cristalina do argilomineral, além da retirada da água superficial retida nos poros que é eliminada quando submetida à secagem em estufa à 110 °C por 24 h.

As amostras tratadas apenas com água apresentaram um aumento na quantidade de água interlamelar quando comparadas as amostras submetidas ao ataque ácido leve por 1 h, à exceção da amostra verde macia.

As demais amostras submetidas ao tratamento ácido leve apresentaram uma pequena variação nos valores, mantendo um comportamento bastante similar.

Na Figura 18 é mostrada de forma gráfica os resultados obtidos no ensaio de teor de umidade em função do tempo de ataque das amostras estudadas, onde é possível observar um aumento no teor de umidade nas amostras submetidas ao tratamento por 6h.

Figura 18 - Teores de umidade das amostras em função do tempo de tratamento.

Na Figura 18 observa-se um comportamento bastante similar entre as diversas amostras submetidas ao tratamento.

O incremento do teor de água interlamelar atribui-se possivelmente ao aumento da área de superfície específica e do tamanho dos poros do argilomineral resultante do tratamento ácido leve.

Os valores ótimos foram observados nas amostras submetidas ao ataque ácido leve com tempo de 6 h, apresentando um incremento quando comparada à amostra purificada apenas com água.

4.3 LIMITE DE PLASTICIDADE

A plasticidade consiste na capacidade da argila em adsorvendo água criar uma fina película de água de modo a possibilitar sua moldagem sem apresentar ruptura e mantendo a forma obtida ao retirar a força exercida (GRIM, 1962; SOUZA SANTOS, 1975).

Conforme a análise dos resultados apresentados na Tabela 11, de modo geral, as amostras submetidas ao ataque ácido leve por 24 h apresentaram um aumento de até 53 % no limite de plasticidade indicando possivelmente a destruição parcial da camada octaédrica do argilomineral assim como a purificação dos minerais constituintes. Foram observados alguns eventos isolados onde ocorreu a diminuição desse limite, indicando a preservação da estrutura do argilomineral.

Tabela 11 - Resultados do limite de plasticidade das argilas estudadas.

Amostras	Tratamento					
	H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Creme claro	31,47	27,87	23,76	46,41	50,10	48,37
Chocobofo	54,78	48,26	55,53	59,00	59,56	76,29
Chocolate B	17,50	17,68	16,30	28,15	14,95	26,24
Verde Clara	44,86	28,34	42,56	43,84	56,49	61,63
Verde Macia	55,26	38,90	45,49	43,14	26,66	62,21

Na Figura 19 é mostrada de forma gráfica os resultados obtidos no ensaio do limite de plasticidade em função do tempo de ataque das amostras estudadas, onde é possível observar uma tendência geral no aumento do limite de plasticidade das amostras tratadas por mais tempo, confirmando a hipótese já exposta do aumento do tamanho dos poros e da área de superfície específica criando dessa forma mais “espaço” para as moléculas de água.

Figura 19 - Limite de plasticidade das amostras estudadas em função do tempo de tratamento.

4.4 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET)

Conforme já explanado neste trabalho a montmorilonita cálcica geralmente apresenta partículas maiores, com baixa área de superfície específica, da ordem de 50 a 80 m²/g (KELLER, 1982; MURRAY, 2007).

Foram analisados a área de superfície específica, tamanho e volume de poro de duas amostras, creme claro e verde macia.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados obtidos no ensaio BET quesito área das amostras creme claro e verde macia, onde é possível observar um aumento significativo da área de superfície específica nas amostras tratadas atingindo seu valor máximo nas amostras tratadas por 12 h e 18 h, seguido por sua redução conforme avança o tempo de tratamento, estando de acordo com a literatura (CHRISTIDIS et al., 1997; DOMBROWSKY & HENDERSON, 1997; VALENZUELA & SOUZA SANTOS, 2001; MURRAY, 2007).

Tabela 12 – Resultado do BET quesito área de superfície específica da amostra creme claro.

Amostras		Tratamento					
		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Área							
creme claro	Área de superfície específica <i>single point</i> em P/Po (m ² /g)	65,90	115,59	151,59	201,75	179,41	161,33
		em P/Po 0,2014	em P/Po 0,2019	em P/Po 0,2008	em P/Po 0,2021	em P/Po 0,2010	em P/Po 0,2008
	Área de superfície específica BET (m ² /g)	67,20	118,29	156,62	207,12	185,18	166,83
	BJH área de superfície cumulativa de adsorção dos poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (m ² /g)	50,90	86,65	153,19	156,55	186,83	167,15
	BJH área de superfície cumulativa de dessorção dos poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (m ² /g)	66,70	103,24	170,83	189,22	208,72	186,88

Tabela 13 – Resultado do BET quesito área de superfície específica da amostra verde macia.

Amostras		Tratamento					
		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Área							
verde macia	Área de superfície específica <i>single point</i> em P/Po (m ² /g)	26,83	60,34	144,96	205,44	205,12	157,40
		em P/Po 0,2006	em P/Po 0,2026	em P/Po 0,2008	em P/Po 0,2011	em P/Po 0,2009	em P/Po 0,2007
	Área superficial BET (m ² /g)	27,65	60,76	149,93	212,54	212,36	164,03
	BJH área de superfície cumulativa de adsorção dos poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (m ² /g)	23,42	38,63	148,46	218,49	220,89	172,73
	BJH área de superfície cumulativa de dessorção dos poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (m ² /g)	26,83	53,36	171,10	245,01	244,16	193,75

Os resultados obtidos no ensaio BET quesito tamanho de poros das amostras creme claro e verde macia são apresentados nas Tabelas 14 e 15, onde é possível observar um aumento dos poros atingindo o valor máximo nas amostras tratadas por 18 h. Na literatura é possível encontrar referência ao aumento do diâmetro dos poros da ordem de 2,0 a 6,0 nm em 80 % da área de superfície específica da argila submetida ao ataque ácido (CHRISTIDIS et al., 1997, VALENZUELA & SOUZA SANTOS, 2001, MURRAY, 2007).

Tabela 14 – Resultado do ensaio de BET quesito tamanho de poro da amostra creme claro.

Tabela 14 - Resultados do ensaio do BET quanto tamanho do poro da amostra creme claro.							
Amostras		Tratamento					
		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
creme claro	Tamanho do Poro						
	Diâmetro médio do poro (4V/A BET em nm)	6,41	5,68	6,13	3,84	7,11	6,29
	BJH Diâmetro médio do poro de adsorção (4V/A em nm)	9,46	8,89	7,28	4,99	7,80	7,19
	BJH Diâmetro médio do poro de dessorção (4V/A em nm)	7,80	7,76	6,46	4,42	6,93	6,37

Tabela 15 – Resultado do ensaio de BET quesito tamanho de poro da amostra verde macia.

		Tratamento					
Amostras		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
verde macia	Tamanho do Poro						
	Diâmetro médio do poro (4V/A BET em nm)	6,81	6,64	5,49	7,62	8,65	7,82
	BJH Diâmetro médio do poro de adsorção (4V/A em nm)	9,55	12,57	6,62	8,34	9,44	8,13
	BJH Diâmetro médio do poro de dessorção (4V/A em nm)	7,99	9,57	5,66	7,38	8,50	7,20

Os resultados obtidos no ensaio BET quesito volume de poros das amostras creme claro e verde macia são apresentados nas Tabelas 16 e 17, onde é possível observar um aumento da capacidade de adsorção e dessorção das amostras, apresentando um aumento dos valores, com pequenas variações, atingindo o valor máximo nas amostras tratadas por 18 h (CHRISTIDIS et al., 1997, VALENZUELA & SOUZA SANTOS, 2001, MURRAY, 2007).

Tabela 16 – Resultado do ensaio de BET quesito volume de poro da amostra creme claro.

Amostras		Tratamento					
		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
creme claro	Volume						
	Volume total <i>single point</i> de poros menores que nm diâmetro em P/Po (cm³/g)	0,11	0,17	0,24	0,20	0,33	0,26
	72,8558 nm diâmetro em P/Po 0,9727	63,9279 nm diâmetro em P/Po 0,9687	72,8484 nm diâmetro em P/Po 0,9726	66,7031 nm diâmetro em P/Po 0,9701	76,2208 nm diâmetro em P/Po 0,9739	67,9604 nm diâmetro em P/Po 0,9706	
	BJH Adsorção cumulativa do volume de poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (cm³/g)	0,12	0,19	0,28	0,20	0,36	0,30
	BJH Dessorção cumulativa do volume de poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (cm³/g)	0,13	0,20	0,28	0,21	0,36	0,30

Tabela 17 – Resultado do ensaio de BET quesito volume de poro da amostra verde macia.

Amostras		Tratamento					
		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
verde macia	Volume						
	Volume total <i>single point</i> de poros menores que nm diâmetro em P/Po (cm³/g)	0,05	0,10	0,21	0,40	0,46	0,32
	70,5504 nm diâmetro em P/Po 0,9717	63,9680 nm diâmetro em P/Po 0,9688	66,3477 nm diâmetro em P/Po 0,9699	75,6073 nm diâmetro em P/Po 0,9737	66,9667 nm diâmetro em P/Po 0,9702	73,2585 nm diâmetro em P/Po 0,9728	
	BJH Adsorção cumulativa do volume de poros entre 1,700 e 300,00 nm diâmetro (cm³/g)	0,06	0,12	0,25	0,46	0,52	0,35
	BJH Dessorção cumulativa do volume de poros entre 1,70 e 300,00 nm diâmetro (cm³/g)	0,05	0,13	0,24	0,45	0,52	0,35

Na Figura 20 é mostrado um comparativo dos resultados das áreas superficiais BET das amostras estudadas apresentados na Tabela 18, onde é possível verificar o comportamento muito similar entre as argilas tratadas.

Tabela 18 – Resultado da área de superfície específica BET das amostras tratadas.

Amostras		Tratamento					
		H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Área de superfície específica BET (m ² /g)	creme claro	67,26	118,29	156,62	207,12	185,18	166,83
	verde macia	27,65	60,76	149,93	212,54	212,36	164,03

As amostras com tratamento apenas com água apresentaram um resultado pouco aumento de sua área de superfície específica, possivelmente em virtude da composição do argilomineral e da sua estrutura cristalina que sofreram pouca alteração.

As amostras submetidas ao ataque ácido apresentaram um aumento da ordem de 60 a 200 m²/g, estando em acordo com a literatura (VALENUELA & SOUZA SANTOS, 2001).

Figura 20 – Representação gráfica dos valores do ensaio de BET quesito área de superfície específica das amostras estudadas em função do tempo de tratamento.

4.5 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO ÓLEO MINERAL

As bentonitas cálcicas quando comparadas às bentonitas sódicas apresentam baixa capacidade de adsorção, no entanto, capacidade de adsorção das bentonitas cálcicas ainda é considerada boa, em virtude de sua área e carga superficiais, apresentando uma capacidade de adsorção da ordem de 80 % do seu peso seco quando utilizado óleo e de até 100 % quando utilizada água (SOUZA SANTOS, 1975; MURRAY, 2007).

Neste ensaio foi medida a capacidade de adsorção de óleo mineral pelas argilas em estudo.

A Tabela 19 apresenta os resultados de todas as amostras estudadas onde é possível observar o significativo aumento da capacidade de adsorção das amostras atacadas, sendo que a amostra tratada por 6 h apresentou o valor ótimo.

Tabela 19 - Valores de adsorção das amostras estudadas expressas góleo/gargila.

Amostras	Tratamento					
	H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Creme Claro	3,6	5,4	8,9	4,5	4,4	4,3
Chocobofo	2,5	2,9	3,0	2,8	3,5	1,9
Chocolate B	3,3	6,3	5,0	4,6	3,2	4,7
Verde Clara	2,5	2,7	3,0	2,2	2,1	2,2
Verde Macia	2,7	2,8	4,9	2,3	2,3	2,9

A Tabela 20 apresenta os percentuais dos valores de adsorção das amostras de todas as amostras estudadas onde é possível observar um aumento que varia de 280 % a 900 % da capacidade de adsorção.

Tabela 20 - Valores de adsorção de óleo mineral das amostras estudadas em percentagens.

Amostras	Tratamento					
	H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Creme Claro	361	540	891	453	440	436
Chocobofo	258	298	302	208	357	196
Chocolate B	335	632	503	460	319	470
Verde Clara	255	279	154	222	216	219
Verde Macia	272	287	247	237	237	297

Na Figura 21 é mostrado de forma gráfica o desenvolvimento da capacidade de adsorção das amostras estudadas em percentagem, utilizando a amostra tratada como referência.

É possível observar um significativo incremento na capacidade de adsorção das amostras submetidas ao tratamento, apresentando um aumento máximo próximo a 900 %, valor esse obtido pelo aumento da área de superfície específica e do aumento do tamanho e volume dos poros (BASTOS ANDRADE et al., 2014).

Figura 21 – Representação gráfica do aumento da capacidade de adsorção das amostras estudadas em função do tempo de tratamento (expresso em %).

4.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)

A capacidade de troca catiônica ou de cátions, medida em milequivalente por cem gramas de argila seca, é a quantidade total de cátions que a argila pode trocar quando em suspensão aquosa. Nessa condição os íons da solução podem

intercambiar com os íons da superfície da argila bem como do seu retículo cristalino (SOUZA SANTOS, 1975).

A bentonita cálcica apresenta valores de CTC da ordem de 40 a 70 meq/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1975; MURRAY, 2007).

A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios de capacidade de troca catiônica de todas as amostras estudadas, expressos em meq/100g de argila, onde é possível observar a diminuição dos valores obtidos em função do aumento do tempo de tratamento (BASTOS ANDRADE et al., 2014, 2015 e 2016).

Os resultados obtidos nas amostras tratadas por 24 h apresentam uma diminuição da ordem de 29 % a 43 %, o que indica uma parcial destruição da estrutura cristalina.

Tabela 21 – Resultados do ensaio de CTC (meq /100g) das argilas tratadas.

Amostras	Tratamento					
	H ₂ O 24 h	HCl 1 h	HCl 6 h	HCl 12 h	HCl 18 h	HCl 24 h
Creme Claro	54,9	52,8	52,3	52,0	50,9	38,6
Chocobofo	63,4	58,0	51,9	47,4	45,9	37,5
Chocolate B	62,3	59,9	57,3	48,6	46,5	38,9
Verde Clara	41,3	38,3	37,6	31,3	33,2	28,9
Verde Macia	92,6	78,8	77,5	74,6	71,9	52,5

Na Figura 22 são mostrados de forma gráfica os resultados obtidos no ensaio de CTC em função do tempo de ataque das amostras estudadas.

Figura 22 – Capacidade de troca catiônica das amostras estudadas em função do tempo de tratamento.

Observando-se o gráfico é possível constatar o comportamento similar para três das amostras estudadas, sendo que a bentonita verde clara e verde macia apresentaram resultados bastante diferentes, possivelmente em virtude de sua composição e de alguma impureza.

As Tabelas 22 a 26 apresentam de forma individualizadas os resultados de CTC das amostras estudadas onde é possível observar a percentagem da diminuição dos valores quando comparadas à amostra tratada apenas com água. Os valores obtidos indicam uma destruição pouco significativa da estrutura das argilas tratadas.

Tabela 22 - Resultados de CTC da amostra creme claro tratada.

Amostra	CTC (meq/100g)	% da amostra sem ataque
H ₂ O 24 h	54,9	100,0
HCl 1 h	52,8	96,2
HCl 6 h	52,3	95,3
HCl 12 h	52,0	94,7
HCl 18 h	50,9	92,7
HCl 24 h	38,6	70,4

Tabela 23 - Resultados de CTC da amostra chocobofe tratada.

Amostra	CTC (meq/100g)	% da amostra sem ataque
H ₂ O 24 h	62,3	100,0
HCl 1 h	58,0	93,4
HCl 6 h	51,9	83,4
HCl 12 h	47,4	76,2
HCl 18 h	45,9	73,6
HCl 24 h	37,5	60,2

Tabela 24 - Resultados de CTC da amostra chocolate B tratada.

Amostra	CTC (meq/100g)	% da amostra sem ataque
H ₂ O 24 h	62,3	100
HCl 1 h	59,9	96,1
HCl 6 h	57,3	91,9
HCl 12 h	48,6	78,0
HCl 18 h	46,5	75,0
HCl 24 h	38,9	62,5

Tabela 25 - Resultados de CTC da amostra verde clara tratada.

Amostra	CTC (meq/100g)	% da amostra sem ataque
H ₂ O 24 h	41,3	100,0
HCl 1 h	38,2	92,7
HCl 6 h	37,6	91,1
HCl 12 h	33,2	80,5
HCl 18 h	31,3	75,8
HCl 24 h	28,9	70,2

Tabela 26 - Resultados de CTC da amostra verde macia tratada.

Amostra	CTC (meq/100g)	% da amostra sem ataque
H ₂ O 24 h	92,6	100,0
HCl 1 h	78,8	85,1
HCl 6 h	77,5	83,7
HCl 12 h	74,6	80,5
HCl 18 h	71,9	77,6
HCl 24 h	52,5	56,7

4.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Os resultados obtidos no ensaio de fluorescência de raios X (FRX) são apresentados nas Tabelas 27 a 31 para cada uma das amostras estudadas.

Ao analisar os resultados observou-se que todas as amostras tratadas apenas com água por 24 h apresentaram teores elevados de SiO_2 e Al_2O_3 correspondendo a 71 % da quantidade total dos óxidos, além de uma quantidade pequena de ferro e, dessa forma, estando de acordo com a literatura que indica teores de 75 % desses óxidos nas bentonitas sem tratamento (SOUZA SANTOS, 1992; VALENZUELA et al., 1992).

Observou-se ainda nas amostras tratadas apenas com água os seguintes teores de óxidos: MnO e P_2O_5 inferiores a 0,10 %, Na_2O inferiores a 0,10 % a 0,39 %, K_2O inferiores a 0,10 % a 0,84 %, TiO_2 entre 0,36 % a 0,94 %, MgO entre 1,73 % a 3,77% e CaO entre 0,20 % a 4,03 %. Tal variação dos teores dá-se em função da origem geológica das amostras estudadas.

Os teores de perda ao fogo observados nas amostras tratadas apenas com água apresentaram variação de 8,6 % na amostra chocolate B até 21,9 % na amostra creme claro, evidenciando a sutil diferença dos teores de água intercalada e nas hidroxilas, os carbonatos e a matéria orgânica que fazem parte da composição das bentonitas estudadas (SOUZA SANTOS, 1992).

As amostras submetidas ao tratamento apresentaram redução nos teores dos óxidos indicando uma purificação dos minerais das bentonitas tratadas que tende a aumentar com o tempo de ataque, estando em conformidade com a literatura (SOUZA SANTOS, 1992).

A Tabela 27 apresenta as porcentagens dos óxidos obtidos por FRX da amostra creme claro.

Tabela 27 – FRX da amostra creme claro, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF
H ₂ O 24 h	45,1	22,0	3,86	< 0,10	1,77	4,03	0,17	0,38	0,94	< 0,10	21,9
HCl 1 h	49,5	24,1	4,09	< 0,10	1,17	0,31	< 0,10	0,40	1,04	< 0,10	19,4
HCl 6 h	50,7	23,9	3,57	< 0,10	1,01	0,19	< 0,10	0,40	1,05	< 0,10	19,8
HCl 12 h	52,3	22,0	3,01	< 0,10	0,78	0,11	< 0,10	0,40	1,10	< 0,10	20,4
HCl 18 h	54,0	21,8	2,95	< 0,10	0,77	< 0,10	< 0,10	0,40	1,13	< 0,10	19,6
HCl 24 h	55,5	20,1	2,48	< 0,10	0,68	< 0,10	< 0,10	0,41	1,17	< 0,10	20,3

Na Figura 23 são mostrados os valores de óxidos de alumínio e ferro expressos em percentagem obtidos no ensaio de FRX da amostra creme claro onde é possível observar um interessante decréscimo dos valores chegando a uma redução de 8,6 % no caso do alumínio e de 35,7 % no ferro o que demonstra uma estimativa de destruição da camada octaédrica, onde supõe-se por hipótese que a alumina e o ferro se encontram.

Figura 23 – Percentuais de óxidos de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra creme claro tratada em função do tempo de tratamento.

A Tabela 28 apresenta as porcentagens dos óxidos obtidos por FRX da amostra chocobofo.

Tabela 28 – FRX da amostra chocobofo, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
H ₂ O 24 h	59,0	12,0	6,73	< 0,10	2,18	0,90	0,39	0,24	0,64	< 0,10	17,8
HCl 1 h	62,9	12,2	6,72	< 0,10	1,65	0,19	0,10	0,22	0,68	< 0,10	16,3
HCl 6 h	66,0	11,5	5,03	< 0,10	1,45	0,15	0,11	0,17	0,73	< 0,10	15,8
HCl 12 h	68,1	9,83	3,72	< 0,10	1,20	0,12	< 0,10	0,15	0,75	< 0,10	16,7
HCl 18 h	69,6	9,13	3,42	< 0,10	1,08	0,10	< 0,10	0,16	0,76	< 0,10	16,3
HCl 24 h	74,8	8,22	2,88	< 0,10	0,95	0,11	0,10	0,17	0,81	< 0,10	12,9

Na Figura 24 são mostrados os valores de óxidos de alumínio e ferro expressos em percentagem obtidos no ensaio de FRX da amostra chocobofo onde é possível observar um interessante decréscimo dos valores chegando a uma redução de 31,5 % no caso do alumínio e de 57,2 % no ferro o que demonstra uma estimativa de destruição da camada octaédrica, onde supõe-se por hipótese que a alumina e o ferro se encontram.

Figura 24 - Percentuais de óxidos de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra chocobofe tratada em função do tempo de tratamento.

A Tabela 29 apresenta as porcentagens dos óxidos obtidos por FRX da amostra chocolate B.

Tabela 29 – FRX da amostra chocolate B, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
H ₂ O 24 h	65,5	12,8	6,97	< 0,10	2,26	1,63	0,39	0,23	0,64	< 0,10	8,60
HCl 1 h	68,1	13,0	7,02	< 0,10	1,73	0,34	0,10	0,21	0,68	< 0,10	7,88
HCl 6 h	74,2	11,0	4,43	< 0,10	1,37	0,21	0,11	0,17	0,72	< 0,10	7,04
HCl 12 h	78,1	9,11	2,94	< 0,10	1,10	0,28	< 0,10	0,17	0,78	0,14	6,36
HCl 18 h	79,2	8,39	2,86	< 0,10	1,03	0,17	0,11	0,18	0,78	< 0,10	6,25
HCl 24 h	85,9	4,57	1,23	< 0,10	0,53	0,23	0,11	0,17	0,84	< 0,10	5,07

Na Figura 25 são mostrados os valores de óxidos de alumínio e ferro expressos em percentagem obtidos no ensaio de FRX da amostra chocolate B onde é possível observar um interessante decréscimo dos valores chegando a uma redução de 64,3 % no caso do alumínio e de 82,3 % no ferro o que demonstra uma estimativa de destruição da camada octaédrica, onde supõe-se por hipótese que a alumina e o ferro se encontram.

Figura 25 - Percentuais de óxidos de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra chocolate B tratada em função do tempo de tratamento.

A Tabela 30 apresenta as porcentagens dos óxidos obtidos por FRX da amostra verde clara.

Tabela 30 – FRX da amostra Verde Clara, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
H ₂ O 24 h	54,2	17,8	5,65	< 0,10	2,12	2,81	< 0,10	0,84	0,63	< 0,10	14,9
HCl 1 h	60,4	17,9	5,64	< 0,10	1,43	0,23	0,12	0,95	0,66	< 0,10	11,7
HCl 6 h	65,1	17,5	4,06	< 0,10	1,18	0,11	0,12	0,97	0,73	< 0,10	10,9
HCl 12 h	67,3	15,3	2,80	< 0,10	0,94	< 0,10	0,11	0,97	0,76	< 0,10	10,7
HCl 18 h	67,9	14,8	2,56	< 0,10	0,95	0,18	0,15	0,93	0,77	< 0,10	10,6
HCl 24 h	70,2	14,3	2,07	< 0,10	0,87	0,13	0,14	0,96	0,78	< 0,10	10,1

Na Figura 26 são mostrados os valores de óxidos de alumínio e ferro expressos em percentagem obtidos no ensaio de FRX da amostra verde clara onde é possível observar um interessante decréscimo dos valores chegando a uma redução de 19,6 % no caso do alumínio e de 63,3 % no ferro o que demonstra uma estimativa de destruição da camada octaédrica, onde supõe-se por hipótese que a alumina e o ferro se encontram.

Figura 26 - Percentuais de óxidos de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra verde clara tratada em função do tempo de tratamento.

A Tabela 31 apresenta as porcentagens dos óxidos obtidos por FRX da amostra verde macia.

Tabela 31 – FRX da amostra verde macia, análise quantitativa, valores expressos em % de óxidos.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
H ₂ O 24 h	54,7	19,8	8,06	< 0,10	3,73	0,20	0,10	< 0,10	0,36	< 0,10	13,5
HCl 1 h	57,7	20,6	7,82	< 0,10	3,01	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,39	< 0,10	11,0
HCl 6 h	60,1	19,0	6,97	< 0,10	2,71	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,39	< 0,10	11,2
HCl 12 h	64,1	15,9	5,08	< 0,10	2,11	0,18	< 0,10	< 0,10	0,43	< 0,10	13,0
HCl 18 h	65,9	15,0	4,65	< 0,10	1,93	0,10	< 0,10	< 0,10	0,43	< 0,10	12,6
HCl 24 h	63,2	16,1	5,31	< 0,10	2,22	0,12	< 0,10	< 0,10	0,42	< 0,10	13,3

Na Figura 27 são mostrados os valores de óxidos de alumínio e ferro expressos em percentagem obtidos no ensaio de FRX da amostra verde macia onde é possível observar um interessante decréscimo dos valores chegando a uma redução de 18,7 % no caso do alumínio e de 34,1 % no ferro o que demonstra uma estimativa de destruição da camada octaédrica, onde supõe-se por hipótese que a alumina e o ferro se encontram.

Figura 27 - Percentuais de óxidos de alumínio e ferro obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X da amostra verde macia tratada em função do tempo de tratamento.

4.8 ESTEREOMICROSCOPIA ÓPTICA

Nas Figuras 28 a 57 são mostradas as micrografias obtidas pela estereomicroscopia das amostras estudadas.

É possível observar grãos de tamanhos da ordem de 12 μm que formam aglomerados com morfologia irregular e dimensões variáveis, estando em conformidade com o que é encontrado na literatura para as bentonitas (GRIM, 1962; SOUZA SANTOS, 1975).

Observa-se ainda algumas impurezas nas amostras tratadas apenas com água purificada, sendo que conforme o tempo de tratamento aumenta, ocorre uma significativa diminuição das impurezas e a descoloração das argilas (BASTOS ANDRADE et al., 2015a e 2015b).

Com tempo de tratamento de 6 h obtém-se um significativo descoloramento em todas amostras tratadas, evidenciando que o tempo de ataque ácido leve é fator determinante na obtenção do descoloramento e purificação das amostras estudadas (BASTOS ANDRADE et al., 2016).

Nas figuras 28 a 33 são mostradas as micrografias das amostras creme claro submetidas ao tratamento por diferentes tempos.

Figura 28 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H₂O por 24 h.

Figura 29 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 1 h.

Figura 30 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 6 h.

Figura 31 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 12 h.

Figura 32 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 18 h.

Figura 33 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 24 h.

Nas figuras 34 a 38 são mostradas as micrografias das amostras chocobofe submetidas ao tratamento por diferentes tempos.

Figura 34 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com H_2O por 24 h.

Figura 35 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 1 h.

Figura 36 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 6 h.

Figura 37 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 12 h.

Figura 38 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 18 h.

Figura 39 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 24 h.

Nas figuras 40 a 45 são mostradas as micrografias das amostras chocolate B submetidas ao tratamento por diferentes tempos.

Figura 40 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H₂O por 24 h.

Figura 41 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 1 h.

Figura 42 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 6 h.

Figura 43 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 12 h.

Figura 44 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 18 h.

Figura 45 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 24 h.

Nas figuras 46 a 51 são mostradas as micrografias das amostras verde clara submetidas ao tratamento por diferentes tempos.

Figura 46 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H₂O por 24 h.

Figura 47 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 1 h.

Figura 48 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 6 h.

Figura 49 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 12 h.

Figura 50 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 18 h.

Figura 51 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 24 h.

Nas figuras 52 a 57 são mostradas as micrografias das amostras verde macia submetidas ao tratamento por diferentes tempos.

Figura 52 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H_2O por 24 h.

Figura 53 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 1 h.

Figura 54 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6 h.

Figura 55 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12 h.

Figura 56 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18 h.

Figura 57 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24 h.

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

No preparo das amostras é empregada uma fina camada de ouro necessária para realização destes ensaios sendo ainda que as amostras são fixadas com uma fita adesiva de carbono, resultando em picos de Au (ouro) e C (carbono), os quais são desprezados vez que são parte não integrante da composição química das argilas.

As micrografias resultantes da microscopia eletrônica de varredura das amostras estudadas foram realizadas com ampliação de 200, 1.000 e 10.000 vezes, à exceção da amostra creme claro tratada com água por 24h que foi realizada com aumento de 1.000, 10.000 e 35.000 vezes.

Nas Figuras 58 a 177 são mostradas as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando detectores de elétrons secundários bem como os espectros obtidos pela espectroscopia por energia dispersiva (EDS) onde é possível identificar uma morfologia similar em todas as amostras estudadas bem como a composição química típica das argilas esmectíticas, coerente com os resultados de fluorescência de raios X (FRX).

É possível observar nas micrografias obtidas que as partículas lamelares estão aglomeradas, empilhadas e distribuídas de forma irregular, formando aglomerados de diversos tamanhos e contornos nítidos, com variação de 4 μ m a 133 μ m e com morfologia assemelhada à “*cornflakes*” (SOUZA SANTOS, 1975; GOMES, 1988; RODRIGUES et al., 2006; MURRAY, 2007).

Os resultados do EDS corroboram os resultados obtidos pela FRX, onde são observados, de uma forma geral nas amostras estudadas, teores predominantes de Al, Si e O sendo que o quartzo é o responsável pelos altos teores de Si e O além de traços de Fe, K, e Mg em conformidade com os atributos das bentonitas (SOUZA SANTOS, 1975).

Nas Figuras 58 a 81 são mostradas as micrografias das amostras creme claro, submetidas ao tratamento por diferentes tempos, onde é possível observar aglomerados com diâmetros da ordem de 4 μ m a 133 μ m com formas irregulares similares aos apresentados por Grim & Güven (1978) bem como o espectro de EDS onde observa-se a composição química das argilas com picos predominantes de Al,

Si e O sem detectar teores de Fe , K e Mg que corroboram com os teores obtidos nos ensaios de FRX.

Figura 58 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H₂O por 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 59 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H₂O por 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 60 - Micrografia da amostra creme claro tratada com H₂O por 24 h com aumento de 35.000x.

Figura 61 – Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com H₂O por 24 h.

Figura 62 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 1 h com aumento de 200x.

Figura 63 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 1 h com aumento de 1.000x.

Figura 64 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 1 h com aumento de 10.000x.

Figura 65 – Espectro da amostra creme claro tratada com HCl por 1 h.

Figura 66 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 6 h com aumento de 200x.

Figura 67 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 6 h com aumento de 1.000x.

Figura 68 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 6 h com aumento de 10.000x.

Figura 69 – Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 6 h.

Figura 70 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 12 h com aumento de 200x.

Figura 71 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 12 h com aumento de 1.000x.

Figura 72 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 12 h com aumento de 10.000x.

Figura 73 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 12 h.

Figura 74 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl por 18 h com aumento de 200x.

Figura 75 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 18 h com aumento de 1.000x.

Figura 76 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 18 h com aumento de 10.000x.

Figura 77 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 18 h.

Figura 78 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 24 h com aumento de 200x.

Figura 79 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 80 - Micrografia da amostra creme claro tratada com HCl 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 81 - Espectro de EDS da amostra creme claro tratada com HCl por 24 h.

Nas Figuras 82 a 105 são mostradas as micrografias das amostras chocobofo, submetidas ao tratamento por diferentes tempos, onde é possível observar aglomerados com diâmetros da ordem de 4 μm a 103 μm com formas irregulares similares aos apresentados por Grim & Güven (1978) e a composição química das argilas com picos predominantes de Al, Si e O além de picos menos intensos de Fe e Mg obtidos pelo EDS que corroboram os teores obtidos nos ensaios de FRX.

Figura 82 - Micrografia da amostra chocobofo tratada com H_2O por 24 h com aumento de 200x.

Figura 83 - Micrografia da amostra chocobofo tratada com H_2O 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 84 - Micrografia da amostra chocobofo tratada com H_2O 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 85 - Espectro de EDS da amostra chocobofo tratada com H_2O por 24 h.

Figura 86 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 1h com aumento de 200x.

Figura 87 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 1 h com aumento de 1.000x.

Figura 88 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 1 h com aumento de 10.000x.

Figura 89 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 1h.

Figura 90 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 6 h com aumento de 200x.

Figura 91 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 6 h com aumento de 1.000x.

Figura 92 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 6 h com aumento de 10.000x.

Figura 93 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 6 h.

Figura 94 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 12 h com aumento de 200x.

Figura 95 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 12 h com aumento de 1.000x.

Figura 96 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 12 h com aumento de 10.000x.

Figura 97 - Espectro de EDS da amostra chocobofe claro tratada com HCl por 12 h.

Figura 98 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl por 18 h com aumento de 200x.

Figura 99 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 18 h com aumento de 1.000x.

Figura 100 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 18 h com aumento de 10.000x.

Figura 101 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 18 h.

Figura 102 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 24 h com aumento de 200x.

Figura 103 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 104 - Micrografia da amostra chocobofe tratada com HCl 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 105 - Espectro de EDS da amostra chocobofe tratada com HCl por 24 h.

Nas Figuras 106 a 129 são mostradas as micrografias das amostras chocolate B, submetidas ao tratamento por diferentes tempos, onde é possível observar aglomerados com diâmetros da ordem de 4 μm a 124 μm com formas irregulares similares aos apresentados por Grim & Güven (1978) e a composição química das argilas com picos predominantes de Al, Si e O além de picos menos intensos de Fe, K e Mg obtidos pelo EDS que corroboram os teores obtidos nos ensaios de FRX.

Figura 106 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H_2O por 24 h com aumento de 200x.

Figura 107 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H_2O 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 108 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com H_2O 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 109 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com H_2O 24h.

Figura 110 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 1 h com aumento de 200x.

Figura 111 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 1 h com aumento de 1.000x.

Figura 112 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 1 h com aumento de 10.000x.

Figura 113 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl 1 h.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 114 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 6 h com aumento de 200x.

Figura 115 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 6 h com aumento de 1.000x.

Figura 116 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 6 h com aumento de 10.000x.

Figura 117 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl por 6 h.

Figura 118 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 12 h com aumento de 200x.

Figura 119 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 12 h com aumento de 1.000x.

Figura 120 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 12 h com aumento de 10.000x.

Figura 121 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl por 12 h.

Figura 122 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 18 h com aumento de 200x.

Figura 123 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 18 h com aumento de 1.000x.

Figura 124 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 18 h com aumento de 10.000x.

Figura 125 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl por 18 h.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 126 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl por 24 h com aumento de 200x.

Figura 127 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 128 - Micrografia da amostra chocolate B tratada com HCl 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 129 - Espectro de EDS da amostra chocolate B tratada com HCl 24 h.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Nas Figuras 130 a 153 são mostradas as micrografias das amostras verde clara, submetidas ao tratamento por diferentes tempos, onde é possível observar aglomerados com diâmetros da ordem de 4 μm a 127 μm com formas irregulares similares aos apresentados por Grim & Güven (1978) e a composição química das argilas com picos predominantes de Al, Si e O além de picos menos intensos de Fe, K e Mg obtidos pelo EDS, que corroboram os teores obtidos nos ensaios de FRX.

Figura 130 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H₂O por 24 h com aumento de 200x.

Figura 131 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H₂O 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 132 - Micrografia da amostra verde clara tratada com H₂O 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 133 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com H₂O por 24 h.

Figura 134 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl por 1 h com aumento de 200x.

Figura 135 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 1 h com aumento de 1.000x.

Figura 136 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 1 h com aumento de 10.000x.

Figura 137 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 1 h.

Figura 138 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 6 h com aumento de 200x.

Figura 139 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 6 h com aumento de 1.000x.

Figura 140 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 6 h com aumento de 10.000x.

Figura 141 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 6 h.

Figura 142 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 12 h com aumento de 200x.

Figura 143 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 12 h com aumento de 1.000x.

Figura 144 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 12 h com aumento de 10.000x.

Figura 145 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 12 h.

Figura 146 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 18 h com aumento de 200x.

Figura 147 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 18 h com aumento de 1.000x.

Figura 148 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 18 h com aumento de 10.000x.

Figura 149 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 18 h.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 150 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 24 h com aumento de 200x.

Figura 151 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 152 - Micrografia da amostra verde clara tratada com HCl 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 153 - Espectro de EDS da amostra verde clara tratada com HCl por 24 h.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Nas Figuras 154 a 177 são mostradas as micrografias das amostras verde macia, submetidas ao tratamento por diferentes tempos, onde é possível observar aglomerados com diâmetros da ordem de 4 μm a 120 μm com formas irregulares similares aos apresentados por Grim & Güven (1978) e a composição química das argilas com picos predominantes de Al, Si e O além de picos menos intensos de Fe e Mg obtidos pelo EDS, que corroboram os teores obtidos nos ensaios de FRX.

Figura 154 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H_2O por 24 h com aumento de 200x.

Figura 155 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H_2O por 24 h com aumento de 1.000x. Figura 156 - Micrografia da amostra verde macia tratada com H_2O por 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 157 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com H_2O por 24 h.

Figura 158 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl 1 h com aumento de 200x.

Figura 159 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl 1 h com aumento de 1.000x.

Figura 160 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 1 h com aumento de 10.000x.

Figura 161 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 1 h.

Figura 162 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6 h com aumento de 200x.

Figura 163 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6 h com aumento de 1.000x.

Figura 164 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 6 h com aumento de 10.000x.

Figura 165 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 6 h.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Figura 166 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12 h com aumento de 200x.

Figura 167 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12 h com aumento de 1.000x.

Figura 168 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 12 h com aumento de 10.000x.

Figura 169 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 12 h.

Figura 170 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18 h com aumento de 200x.

Figura 171 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18 h com aumento de 1.000x.

Figura 172 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 18 h com aumento de 10.000x.

Figura 173 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 18 h.

Figura 174 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24 h com aumento de 200x.

Figura 175 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24 h com aumento de 1.000x.

Figura 176 - Micrografia da amostra verde macia tratada com HCl por 24 h com aumento de 10.000x.

Figura 177 - Espectro de EDS da amostra verde macia tratada com HCl por 24 h.

CAPÍTULO 5

---

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se apresentar de forma sucinta a evolução da ciência da argila, sua história, os principais estudos realizados, as diversas aplicações e ainda, o estudo do efeito do ataque ácido leve nas propriedades das amostras de bentonitas brasileiras selecionadas para esta tese.

A modificação estrutural da bentonita através de ataque ácido leve, nas condições apresentadas neste estudo, possibilitou um novo processo de tratamento da argila.

Após a realização e análise de todos os ensaios, seguindo os critérios das normas utilizadas neste trabalho, pode-se concluir que as amostras estudadas apresentaram um resultado satisfatório para o processo proposto, isto é, a resposta das amostras ao tratamento ácido leve mostrou-se bastante promissora nos quesitos que foram estudados, apresentando condição ótima com 6 h de tratamento com HCl.

Em todos os ensaios, as amostras submetidas ao tratamento apresentaram um expressivo incremento em suas propriedades quando comparadas às amostras tratadas apenas com água.

As amostras de bentonitas brasileiras tratadas apresentaram um significativo descoloramento com o aumento do tempo de tratamento, isto é, quanto maior o tempo de tratamento maior alvura as amostras alcançaram, sendo possível observar à olho nú e por estereomicroscopia.

A purificação das amostras também está relacionada ao tempo de tratamento, sendo que os materiais orgânicos e diversos óxidos metálicos que compõem o argilomineral apresentaram uma significativa redução com o processo proposto, fato observado nos resultados de EDS e FRX.

Com relação ao aumento da área de superfície específica, tamanho e volume de poros, as amostras apresentaram um crescente e significativo incremento do valor seguido por sua queda, significando a possível parcial destruição da estrutura cristalina do material coerente com os resultados de DRX.

O volume de água adsorvida corrobora o aumento da área de superfície específica, tamanho e volume dos poros que também apresentaram um significativo aumento.

As amostras das bentonitas modificadas apresentaram um grau de destruição da estrutura cristalina pouco significativo observado nos valores obtidos pelo DRX e CTC e ainda nas imagens obtidas pelo MEV que mostraram modificações morfológicas pouco significativas, de modo que, o processo pode ser empregado sem grandes danos à estrutura do material.

Os resultados obtidos neste trabalho podem contribuir para ampliar os estudos sobre a bentonita modificada, aprimorando e ampliando os usos conhecidos das “Argilas Industriais” e ainda, ao surgir novas aplicações, colaborar para o fortalecimento do grupo das “Argilas Especiais”.

A argila utilizada como matéria prima na manufatura de nanocompósitos, fármacos e cosméticos vem sendo importada pelo Brasil. A bentonita brasileira, que apresenta custo mais baixo, após ser modificada pelo processo proposto pode tornar-se uma opção econômica e sustentável, ao ser utilizada no lugar da argila estrangeira na manufatura de produtos com alto valor agregado.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELAZIZ, S.E. Kaolin and bentonite clays particle films as a new trend for suppression of chewing and sucking insects of cotton plants. Arab. Univ. J. Agric. Sci., v.11, p.373-385, 2003.

ABDELWAHAB, E. Modified activated carbon and bentonite used to absorb petroleum hydrocarbons emulsified in aqueous solution. Am. J. Environ. Protect., v.2, p.161-169, 2013.

ABDOU, M. I.; AL-SABAGH, A. M.; DARDIR, M. M. Evaluation of egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. Egyptian J. Petrol., v.22, p.53-59, 2013.

ABEHSEIRA, M. La arcilla curativa. Espanha. Edaf, 1999.

ABREU, S.F. Recursos minerais do Brasil, Ed. Edgard Blucher, 2ª. Ed., v.1, São Paulo, SP, 1973.

AJEMBA, R. O.; Structural Alteration of Bentonite from Nkaliki by acid treatment: studies of the kinetics and properties of the modified samples. International Journal of Advances in Engineering & Technology, v.7, p. 379-392, 2014.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, v.28, p.1-63, 2000.

ALLO, W.; MURRAY, H.H. Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan Province, Argentina. Appl. Clay Sci., v.25, p.237-243, 2004.

ALVAREZ, A. In: Singer, A., Galán, E. (Ed.). Palygorskite-sepiolite. Occurrences, genesis and uses. Amsterdam : Elsevier, p.253-287, 1984.

AMARAL, R.Q. Talco e Pirofilita. Sumário Mineral brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/PR), 2014.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS), A national historic chemical landmark, The Houdry process for the catalytic conversion of crude petroleum to high-octane gasoline. (cont.) Mills, A.G; McEvoy, J.E.; Bohning, J. J., (Sup.)Vivian Powers., Sun Company Marcus Hook, Pennsylvania, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) F716-82, F726-99, Standard Methods of Testing Sorbent Performance e Absorbents, Philadelphia, PA.

ANDERSON, J.U. An improved treatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. Clays and Clay Minerals v.10, p.380-388, 1963.

ANSEL, H; POPOVICH, N.G; ALLEN, L. Farmacotécnica. Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos. Premier, 6ª. ed. São Paulo, 2000.

ARDENNE, M.; ENDELL, K.; HOFMANN, U. Investigation of the finest fraction of bentonite and clay soil with the universal electron microscope: Ber. Deut. Keram. Ges. V.21, p.207-227, 1940.

AUSTIN, R. S. Origin of Kaolin in the Southeastern. U.S. Mining Eng., v.50, p.52-57, 1998.

BARNES, G. The workability of natural clays and clays in the ceramic industry. In: Clays and Clays Minerals, Nova Science Publishers, New York, p.183-202, 2014.

BASTOS ANDRADE, C.G. ; VALENZUELA, M. S. ; DIAZ, F. R. V. ; JUSTO, V. Chocolate Bentonite from Boa Vista, Paraiba, Brazil, Submitted to Mild Acid Treatment. In: XV International Clay Conference, Rio de Janeiro, 2013.

BASTOS ANDRADE, C. G.; JUSTO, V. F.; MONDELO, F. J.; VALENZUELA, M.G.S.; VOLZONE, C.; VALENZUELA DIAZ, F.R. Brazilian Bentonite Submitted to Mild Acid Treatment. Characterization of Minerals, Metals, and Materials. John Wiley & Sons, Inc., p.523-531, 2014.

BASTOS ANDRADE, C.G.; MATOS, C. M.; JUSTO, V. F.; SILVA, M. G. V.; VOLZONE, C.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Evaluation of the Effect of Acid Treatment on White Bentonite. In: 69th ABM International Annual Congress, São Paulo, 2014.

BASTOS ANDRADE, C. G.; JUSTO, V. F.; FERMINO, D. M.; VALENZUELA, M. G. S.; VOLZONE, C. ; VALENZUELA DIAZ, F. R. Brazilian Bentonite Submitted to Mild Acid Treatment Under Moderated Conditions. Characterization of Minerals, Metals, and Material. John Wiley & Sons, Inc., p.361-368, 2015a.

BASTOS ANDRADE, C. G.; JUSTO, V. F.; MATOS, C. M.; VALENZUELA, M.G.S.; VOLZONE, C. ; VALENZUELA DIAZ, F. R. Evaluation of Acid Treatment on Brown Bentonite. Characterization of Minerals, Metals, and Materials. John Wiley & Sons, Inc., p.735-742, 2015b.

BASTOS ANDRADE, C.G.; FERMINO, D. M. ; FERNANDES, M. G. ; SILVA, M. G. V. ; VOLZONE, C. ; VALENZUELA DIAZ, F. R. Bentonita Brasileira Modificada na Manufatura de Produtos com Alto Valor Agregado. In: 59o. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Bentonita Brasileira Modificada na Manufatura de Produtos com Alto Valor Agregado, 2015.

BASTOS ANDRADE, C.G.; FERMINO, D.M.; FERNANDES, M.G.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Evaluation of White Bentonite Modified by Acid Attack. Characterization of Minerals, Metals, and Materials. John Wiley & Sons, Inc., p.107-117, 2016.

BATES, T.F. Selected electron microscopy of clay and other fine-grained materials, c.51, Col. of Min. Ind., Pennsylvania State University, p.29-38, 1958.

BATES, T.F. Electron microscopy of minerals, Clark's Encyclopedia of Microscopy, NY, 1961.

BERG, E.A.T.; SOUZA SANTOS, P. Ocorrências de argilas montmoriloníticas no Estado do Paraná. Mineração e Metalurgia, Rio de Janeiro, n.46, p.25-30, 1968.

BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; MAGNIN, A.; BERGAYA, F. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. J. of Coll. and Inter. Sci. v.218, p.442-455, 1999.

BERGAYA, F. Adsorption du Méthanol par la Montmorillonite. PhD (thesis). University of Orléans, France, 1978.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science. v.19, p.1-3, 2001.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Science. In Handbook of Clay Science, F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly (eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (eds.) Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, v.1 Elsevier, Amsterdam, 2006.

BERTELLA, F.; SCHWANKE, A. J.; WITTEE LOPES, C. W.; PENHA, F. G. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita, PERSPECTIVA, Erechim. v.34, n.127, p. 105-111, 2010.

BEUTELSPACHER, H.; VAN DER MAREL, H. Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier, Amsterdam, 1968.

BLUNSTEIM, A. Polymerization of absorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, v.3, n.7, John Wiley & Sons, Inc., p.2653-2664, 1965.

BOHNHOFF, G. L.; SHACKELFORD, C. D. SAMPLE-LORD, K. M. Calcium-resistance membrane behavior of polymerized bentonite. J. Geotech. Geoenviron. Eng., v.140 (3), 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001042, 04013029, 2013.

BOHOR, B. F.; HUGES, R.H. Scanning Electron Microscopy of Clays and Clay Minerals, Clays and Clay Minerals v.19, p.49-54, 1971.

BOURGEOIS, P. El Extraordinario poder curativo de la Argila. Barcelona, De Vicchi, 2006.

BRECK, D. W. Zeolitic Molecular Sieves, New York, Wiley, 1974.

BRINDLEY, G. W. Ion Exchange in Clay Minerals, Ceramic Fabrication Process. NY, ed. John Wiley & Sons, p.8-23, 1958.

BRINDLEY, G. W. Kaolin, Serpentine and Kindred Minerals, in: The X-ray Identification and Crystal Structures of the Clay Minerals. London. Mineralogy Society, v.51, 1961.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification, Mineralogical Society, London, 1980.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. American Chemical Society, v.60, p.309-319, 1938.

BURGHARDT, O. Activated Bleaching Clays. Ind. Eng. Chem., v.23, p.729-731, 1931.

BURST, J.F.; HUGHES, R.E. Construction uses: clay based ceramic raw materials. Chapter in Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition. Carr, D.D., ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, CO, p.317-324, 1994.

CARRADO, K.A.; DECARREAU, A.; PETIT, S.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. in: Handbook of Clay Science (eds.) Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. v.1, p.115-139. Elsevier, Amsterdam, 2006.

CARRADO, K.A., KOMADEL, P. Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites. Elements v.5, p.111-116, 2009.

CARRETERO, M. I. Clays minerals and their beneficial effects upon human health. A review. Applied Clay Science v.21 p.155-163, 2002.

CHAARI, I.; MEDHIOUB, M; JAMOUSSE, F. Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate. J. Appl.. Sci. Environ. Sanitation, v.6, p.143-148, 2011.

CHENG, M.; ZHANG, W.; SUN, P. HUANG, L. The use of bentonite mud in the MTBM of the Rock Areas. in: ICPTT p.1665-1672, 2012.

CHRISTIDIS, G.E. Geochemical correlation of bentonites from Milos Island, Aegean, Greece. Clay Miner., v.36, p.295-306, 2001.

CHOY, J. H.; CHOI, S. J.; OH, J. M.; PARK, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. Appl. Clay Sci., v.36, p.122-132, 2007.

CHRISTIANSEN, A. Dan. Pat.68.670, 1949.

CHRISTIANSEN, A. U.S. Pat.2.553.329, 1951.

CHRISTIDIS, G.E.; SCOTT, W.P.; MARCOPOULOS, T. Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical Evidence. Clays and Clay Minerals, v.43,, p.63-77, 1995.

CHRISTIDIS, G.E.; SCOTT, P. W.; DUNHAM, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Sci.* v.12, p.329-347, 1997.

CHYZANOWSKI, W.; KIM, S. Y.; NEEL, E. A. A. Biomedical applications of clay. *Aust. J. Chem.*, v.66, p.1315-1322, 2013.

CHURG, A. Chrysotile, tremolite and malignant mesothelioma in man. *Chest*, v.93, n.3, p.621-628, 1988.

CLARKE, G. M. Specialty Clays, *Industrial Minerals*, no.216, p.25-52, 1985.

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

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, v.30 n.º. 5, p.1282-1294, 2007b.

CONDRA, G.E. Geology and water resources of a portion of the Missouri River valley in northeastern Nebraska: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 215, 1908.

CORRENS, C. W.; MEHMEL, M. Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit: *Z. Kristallogr.* v.84, p.337-348, 1936.

CROSSLEY, P. Bent on success. *Ind. Miner.*, June, p.32-37, 2003.

CUTRIM, A. A, MARTÍN-CORTÉS, G. R; VALENZUELA-DIAZ, R. F. Bentonitas da Paraíba, *Interciência*, Rio de Janeiro, 2015.

DARTON, N. H.; SIEBENTHAL, C. E. Geology and mineral resources of the Laramie basin, Wyoming: U.S. Geological Survey Bulletin 364, 1909.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longman, London, 1966.

DELLISANTI, F.; VALDRÈ G. Linear relationship between thermo-dehydroxylation and induced-strain by mechanical processing in vacuum: the case of industrial kaolinite, talc and montmorillonite. *J. Miner. Process*, v.88, p.94-99, 2008.

DÉRIBÉRE, M.; ESME, A. La Bentonita: Las arcillas coloidales y sus usos. tradução Carlos Velasco e Emilio Sempere, Aguilar, S. A. de Ediciones, Madrid, Espanha, 1952.

DIBLAN, S.; OZKAN, M. Effects of various clarification agents on the anthocyanins of red wines. *GIDA - J. Food*, v.38, p.47-54, 2013.

DICKSON, T.; HARBEN, P. W. Global Kaolin. in: *Industrial Clays*, ed. N. Keegan. Surrey: Industrial Mineral Information Ltd., p.39-47, 2000.

DOMBROWSKY, T.; HENDERSON, J. Acid activation of montmorillonite methods, mechanisms and applications. 11th International Clay Conference, Carleton University, Ottawa, p.A23, 1997.

DORDIO, A.; CARVALHO, A. J. P. Applications of clays materials for the removal of organic xenobiotics from contaminated waters. Nova Science Publishers, New York, p.115-143, 2014.

ELZEA, J.; MURRAY, H. H. Bentonite. in: Industrial Minerals and Rocks, 6th ed. D. D. Carr. Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p.233-246, 1994.

ELZEA, J.; BRUNS, J.; RICE, S. Mineralogy of Ceramic Grade Kaolins from the Southeastern United States. in: Science of Whitewares II, Westerville, OH: American Ceramic Society, p.77-89, 2000.

ERSOY, O. G.; KAYA, M.; BIRCI, E.; ERSOY AKOVA, A.; ULGER, Z. European Patent no. EP1999308. Munich, Germany, 2013.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. Química Nova, v.27, p.795-806, 2004.

FAN, R.; DU, Y.; LIU, S.; CHEN, Z. Engineering behavior and sedimentation behavior of lead contaminated soil-bentonite vertical cutoff wall backfills. J. Central South University, v.20, p.2255-2262, 2013.

FENG-LG, H. Aqueous detergent composition containing ethoxylated fatty acid di-ester. European Patent no. EP1753853, 2011.

FERMINO, D. M. ; BASTOS ANDRADE, C.G. ; PARRA, D.F. ; VALENZUELA DIAZ, F.R. Comportamento Mecânico de Nanocompósito Híbrido de Polipropileno Obtido pela Adição de Argila Esmectita e Celulose como Agentes de Reforço. In: 59o. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros, 2015.

FERMINO, D. M.; BASTOS ANDRADE, C. G.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Thermal Properties of Polypropylene Nanocomposites with Organoclay and Discarded Bond Paper. Characterization of Minerals, Metals, and Materials. John Wiley & Sons, Inc., p.241-248, 2016.

FERREIRA FILHO, O.B.; LINARES, W.B. Crisotila, Sumário Mineral brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/Sede), 2010.

FLORES CESPEDES, F.; PEREZ GARCIA, S.; VILLAFRANCA SANCHEZ, M.; FERNANDEZ PEREZ, M. Bentonite and anthracite in alginate-based controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in a calcareous soil. Chemosphere, v.92, p.918-924, 2013.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A.F.; PORTO, L.M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica.

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14, São Pedro, São Paulo, p.18701-18707, 2000.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; PORTO, L. M. Clarification of cottonseed oil: how structural properties of treated bentonites by acid affect bleaching efficiency. Latin American applied research v.36 Bahía Blanca, 2006.

FOLETTTO, E. L.; PAZ, D. S.; GUNDEL, A. Acid activation assisted by microwave of a brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. Appl. Clay Sci., p.63-67, 2013.

FOLLIET, A.; SAINDERICHIN, N. Fr., Pat.971.399, 1951.

FRANCO, R. R.; LEPREVOST, A., BIGARELLA, J. J. E BOLSANELLO, A. Minerais do Brasil, v.3, Ed. da Universidade de São Paulo e Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1972.

FRATZL, P.; WEINKAMER, R. Nature's hierarchical materials. Prog. Mater. Sci., v.52, p.1263-1334, 2007.

FULLER'S EARTH UNION LTD. Germ. Pat.1.018.401, 1957.

GALIMBERTI, M. Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.

GARRET, W. G.; WALKER, G. F. Swelling of some vermiculite-organic complexes in water. Clays and Clays Minerals, v.9, 1962.

GARZON, E., SANCHES-SOTO, P. J.; ROMERO, E. Physical and Geotechnical Properties of Clay Phyllites. Appl. Clay Sci., v.48, p.307-318, 2010.

GASHTI, M. P.; RASHIDIAN, R.; ALMASIAN, A.; ZOHOURI, A. B. A novel method for colouration of cotton using clay nano-adsorbent treatment. Pig., Resin. Tech. v.42, p.175-185, 2013.

GATES, W. P.; ANDERSON, J. S.; RAVEN, M. D.; CHURCHMAN, G. J. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterization of its acid activation products. App. Clay Sci., v.20, p.189-197, 2002.

GIANNELIS, E. In: INTERRANTE, L. V. et al. Materials Chemistry: an emerging discipline. Washington: American Chemical Society, p.259-281, 1995.

GLENN, D. M.; PUTERKA, G. J.; VANDERZWET, T., BYERS, R. E.; FELDHAKE, C. Hydrophobic particle films: a new paradigm for suppression of arthropod pests and plant diseases. J. Econ. Entomol., v.92, p.759-771, 1999.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem, 1ª. Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1988.

GOMES, C. S. F.; SILVA, J. B. P. Minerals and clays minerals in medical geology. *Applied Clay Science* v.36, p.4-21, 2007.

GONZALES FERNANDES, M. ; BASTOS ANDRADE, C. G. ; ESPER, F. J. ; VALENZUELADIAZ, F. R.; WIEBECK, H. Improvement of Mechanical Properties in Natural Rubber With Organic Fillers. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. John Wiley & Sons, Inc., p.623-627, 2016.

GREENE, E. W.; ALLEGRINI, A. P. to Minerals and Chemicals Philipp Corp. U.S. Pat.2.941.959, 1960.

GRIM, R.E. Petrography of the fuller's earth deposit, Olmstead, Illinois, with a brief study of some non-Illinois earths. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, EUA, 1953.

GRIM, R.E. *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, EUA, 1962.

GRIM, R.E. *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, EUA, 1968.

GRIM, R.E. The History of the Development of Clay Mineralogy, *Clays and Clay Minerals*, v.36, p.97-101, 1988.

GRIM, R.E.; GÜVEN, N. *Bentonites - Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier, Amsterdam, 1978.

GUARINO, A.W.S. Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica de Argilas Brasileiras Ácidas e Intercaladas com Cátions Metálicos. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro, RJ, 1999.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, v.43, p.255-256, 1995.

GUGGENHEIM, S.; ADAMS, J. M.; BAIN, D. C.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M. F.; DRITS, V. A.; FORMOSO, M. L. L.; GALÁN, E.; KOGURE, T.; STANJEK, H. *Clays and Clay Minerals*, v.54, p.761-772, 2006.

GÜVEN, N.; PEASE, R.W. Electron-optical investigations on montmorillonites. II. Morphological variations in the intermediate members of the montmorillonite/beidellite series. *Clays Clay Miner.*, v.23, p.187-191, 1975.

HADDING, A. Eine Röntgenographische Methode Kristalline and Kryptokristalline Substanzen Zu Identifizieren. *Z. Kristallogr.*, v.58, p.108–122, 1923.

HALLAM, A.; SELWOOD, B.W. Montmorillonite and zeolite in Mesozoic and Tertiary beds of Southern England. *Mineral. Mag.*, v.37, p.945-952, 1968.

HARBEN, P.W. *The Industrial Minerals Handy Book*. 2nd ed. A guide to markets, specifications and prices. Industrial Minerals Division, Metal Bulletin PLC, London. U.K., 1995.

HARTWELL, J.M. The diverse uses of montmorillonite. *Clay Miner.* v.6, p.111-118, 1965.

HARWARD, M. E.; CARSTEA, D.D.; SAYEGH, A.H. Properties of vermiculites and smectites: expansion and collapse. *Clay and Clay Minerals*, v.16, 1968.

HAUSER, E. W. Waterproofing and Flexibilizing Clay Films: U.S. Patent 2,266,637, 1941.

HEIVILIN, F. G.; MURRAY, H. H. Hormites: palygorskite (attapulgit) and sepiolite. in: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th ed., D. Carr, ed., Society for Mining, Metallurgy, and Explorations, Inc., Littleton, p.233-246, 1994.

HERMOSÍN, M. C. et al. *Journal of Pharmaceutical Science*, v.70, p.189-192, 1981.

HEWITT, D.F. The origin of bentonite. *Wash. Acad. Sci. J.* v.7, p.196-198, 1917.

HICKEY, J. H. to Great Lakes Carbon Corp., U.S. Pat.2.484.828, 1949.

HICKEY, J. H. to Great Lakes Carbon Corp., U.S. Pat.2.579.576, 1951.

HIGHLEY, D. E. Fuller's earth: Her Majesty's Stationery Office, London, 1972.

HODGSON, A. A. Chemistry and physics of asbestos. in: *Asbestos: properties, applications and hazards*, (eds.) Michaels, L.; Chissick, S.S., v.1, p.67-114, 1979.

HOFMANN, U.; ENDELL, K.; WILM, D. Kristalstruktur und Quellung von Montmorillonit: *Z. Kristallogr.* v.86, p.340-348, 1933.

HOLDERIDGE, D. A. Ball Clays and their Properties. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, v.55, p.369-440, 1956.

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrate–dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings* v.31, p.210-211, 1967.

HORN, L.V.; KAHN, L. A. to Filtrol Corp., U.S. Pat. 2.563.977, 1951

HOSTERMAN, J.W. Ball Clay and Bentonite Deposits of the Central and Western Gulf of Mexico Coastal Plains, United States. U.S. Geological Survey Bulletin 1558-C, p.22, 1984.

HOSTERMAN, J. W., Bentonite and fuller's earth resources of the United States: U.S. Geological Survey Mineral Investigations Resources Map, MR-92, 1985.

HOSTERMAN, J.W.; PATTERSON, S.H. Bentonite and Fuller's Earth Resources of the United States. U.S. Geological Survey, Professional Paper 1522, 1992.

HOUDRY, E.; BURR, W. F.; PER, A. E. JR.; PETERS, E. W. A. JR. Catalytic processing by the Houdry process: *Natl. Petrol. News* v.30, p.570-580, 1938.

HOYO, C.; VICENTE, M. A.; RIVES, V. Clay Minerals, v.36, p.541-546, 2001.

IWAO, S. The Clays of Japan. Geological Survey of Japan. Proceedings of the International Clay Conference, University of Tokyo, Tokyo, Japan, 1969.

JANEK, M.; KOMADEL, P.; LAGALY, G. Effect of autotransformation on the layer charge of smectites determined by the alkylammonium method. Clay Minerals v.32, p.623-632, 1997.

JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid activated bentonite catalyst. Appl. Clay Sci., v.87, p.272-27, 2014.

JEPSON, W.B., Kaolins: their properties and uses. Philosophical Transactions of the Royal Society, London, A 311, p.411-432, 1984.

JHA, A. K.; MISHRA, A. K.; KUMARI, V.; MISHRA, B. Softening of hard water by bentonite mineral. Asian J. Water Environ. Pol., v.8, p.93-96, 2011.

JONES, G. K.; SAUNDERS, J. A.; SINCLAIR, L. H. Germ. Pat.1.154.444, 1963.

JORDAN, J.W. Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids. J.Phys.Chem. v.53, p.294-306, 1949.

KAGAMOVA, E.M.; SHAKHOVA, T.E. U.R.S.S. Pat.118.809, 1959.

KAUR, M.; SHARMA, H. K., PATIL, S.; SHITANDI, A. Optimization of ethanol concentration, glycerol concentration and temperature conditions of grape-mahua wine to maximize the quality and overall acceptability. J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci., v.2, p.2426-2430, 2013.

KEEGAN, N. Raw Materials for the Refractories Industry, 4th ed. London: Industrial Minerals Information, 1998.

KEEGAN, N. Industrial Clays, 3rd ed. London: Industrial Minerals Information, 2000.

KELLER, W.D. Applications of scanning electron microscopy to clays and other fine-grained minerals. Proceedings Process Mineralogy II. (eds) Hagni, R.D. Metallurgical Society, AIME, p. 245-261, 1982.

KELLY, W. P., DORE, W. H., AND BROWN, S. M. The nature of base exchange material of bentonitic soils and zeolites as revealed by chemical and X-ray analysis: Soil Sci. v.31, p.25-45, 1931.

KLAVATY, J. to Rumianca Societa per Azioni, Ital. Pat.473.836, 1952.

KNIGHT, W. C. Bentonite. Eng. Miner. J., v.66, p.491, 1898.

KOKABI, M. M. PVA clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. European Polymer Journal v.43 , p.773-781, 2007.

KOMATSU, L. G. H.; PARRA, D. F.; OLIANI, W. L.; LUGAO, A. B.; RANGARI, V. K. Degradation study of high melt strength polypropylene/clay nanocomposites in environmental and accelerated conditions, TMS2016 Annual Meeting Supplemental Proceedings, The Minerals, Metals & Materials Society, p.61-67, 2016

KONTA, J. The clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, v.10, p.275-335, 1995.

KÖSTER, H. M., Mineralogical and chemical heterogeneity of three standard clay mineral samples. *Clay Minerals* v.31, p.417-422, 1996.

KÖSTER, H. M. Methoden und kritische Anmerkungen zur Aufbereitung von Karbonatgesteinen und zur Analyse der schwerlöslichen Gesteinsbestandteile und der Carbonate. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie*, I p.1033-1043, 1997.

KÖSTER, H. M.; KOHLER, E.E.; KRAHL, J.; KRÖGER, J.; VOGT, K. Veränderungen am Montmorillonit durch Einwirkung von 0,1m AeDTE-Lösungen, 1M NaCl-Lösung und 0,1n Salzsäure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, v.119, p.8-100, 1973.

KOWALSKA, M. W.; ORTEGO, J. D.; JEZIERSKI, A., *Applied Clay Science*, v. 18, p. 233-243, 2001.

KUWADA, T; SUGAWARA, Y. *Jap. Pat.*4.615, 1951.

KUWADA, T; SUGAWARA, Y. *Jap. Pat.*5.666, 1953.

LACIN, O.; SAYAN, E.; KIRALI, E. G. Optimization of acid activated bentonites on bleaching of cotton oil. *J. Chem. Soc. Pak.*, v.35, p.1053-1059, 2013.

LADOO, R. B.; MYERS, W. M. *Non-Metallic Minerals*, 2nd. Ed. McGraw-Hill, New York, 1953.

LAMBRI, M.; DORDONI, R.; GIRIBALDI, M.; VIOLETTA, M. R.; GIUFFRIDA, M. G. Heat-unstable protein removal by different bentonite labels in white wines. *LWT – Food Sci. Tech.*, v.46, p.460-467, 2012.

LAURENCE, N. P.; ROBERT, M. R. *Brit. Pat.*696.943, 1953.

LEONARD, R. S. *Plastic Clays in Industrial Clays*, ed. N. Keegan. Surrey, UK: Industrial Mineral Information Ltd, p.77-84, 2000.

LI, Z. X.; WANG, G. M.; LIANG, Q. Preparation and properties of the novel adsorbent agent for juices clarification. *Adv. Mater. Res.*, v.791, p.248-251, 2013.

LIRA, E.; SALAZAR, F. N.; RODRIGUES-BENCOMO, J. J.; VINCENZI, S.; CURIONI, A.; LOPEZ, F. Effect of using bentonite during fermentation on protein stabilization and sensory properties of white wine. *Inter. J. Food Sci & Tech.*, v.49, p.1070-1078, 2013.

LOMBARDI, B. et al. Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*, v.22, p.309-312, 2003.

LOYOLA, M.P; NARIO, S.R.S. Utilización de recursos termales en la búsqueda de salud y belleza. *Rev Cubana Farm.* v.35, p.207-210, 2001.

LOPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CEREZO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Appl. Clay Sci.*, v.36, p.51-63, 2007.

LUZ, A. B.; TOMEDI, P.; MARTINS, R. Agalmatolito. in: *Comunicação Técnica elaborada para a Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. Cap.3, p.73-83. Rio de Janeiro, CETEM, 2005.

LYRA, M. A. S. Sistemas matriciais hidrofílicos e mucoadesivos para liberação controlada de fármacos. *Latin American Journal of Pharmacy*, p.784-793, 2007.

Mackenzie, R.C. De Natura Lutorum. in: *Clays and Clay Minerals*, v. XI, Proceedings of the Eleventh National Conference on Clays and Clay Minerals, Pergamon Press, p.11- 28, 1963.

MAKHOUKHI, B.; DIDI, M. A.; VILLEMIN, D.; AZZOUZ, A. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Grasas y Aceites*, v.60, p.343-349, 2009.

MANN, E. L. Asbestos in: (eds.) Lefond, S. J. *Industrial minerals and rocks*. New York American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, p.435-484, 1983.

MANNING, D.A.C. *Introduction to Industrial Minerals*. London: Chapman and Hall, 1994.

MASLENNIKOVA, G.N.; SOLODKII, N. F.; SOLODKAYA, M. N.; SHAMRIKOV, A. S. Use of kaolin from different deposits in the production of fine ceramics. *Glass and Ceramics*, v.61, p.257-266, 2004.

MASOOLEH, M. S.; BAZGIR, S.; TAMIZIFAR, M.; NEMATI, A. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. *J. Appl. Chem. Res.*, v.4, p.19-23, 2010.

MCCUISTON, J.T. *The Mineralogy and Physical Characteristics of the Ball Clays of Henry and Weakley Counties, Tennessee*. MS Thesis, Indiana University, 1995.

MÁRTIRES, R. A. C. 2010, *Caulim, Sumário Mineral brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/Sede), 2010.

MEHRA, O.P., JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* v.7, p.317-327, 1960.

MEIER, L.P., MENEGATTI, A.P. A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. *Clay Minerals* v.32, p.557-563, 1997.

MENEGATTI, A.P., FRÜH-GREEN, G.L., STILLE, P. Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate: effects on mineral structure, chemical composition, and physicochemical properties of some clay minerals. *Clay Minerals* v.34, p.247-257, 1999.

MÉRING, J.; OBERLIN, A. Electron Optical Study of Smectites, *Clay and Clay Minerals*, v.15, p.3-25, 1967.

MERRILL, R.K. Source of the volcanic precursor to Upper Cretaceous bentonite in Monroe County, Mississippi. *Mississippi Geol.*, 3, p.1-6, 1983

MICKELSON, G.A. to Filtrol Corp., U.S. Pat.2.671.058, 1954.

MICKELSON, G.A.; SIMSON, W.; TIBBITTS, G. H. to Morton Chemical Co., U.S. Pat.2.981.697, 1961.

MIDZUNO, S.; KUSABA, I.; YAMADA, M. Jap. Pat.5.318, 1955.

MILLS, G. A; HOLMES, J.; CORNELIUS, E. B., The Acid Activation of Some Bentonite Clays *J. Phys. Chem.*, v.54, p.1170-1185, 1950.

MILLIKEN, T. H.; OBLAD, A. G.; MILLS, G. A. Use of clays as petroleum cracking catalysts, in: *Clays and Clay Tech. bull.*169, 1955.

MITCHELL, B. D.; SMITH, B.F.L. The removal of organic matter from soil extracts by bromine oxidation. *Journal of Soil Science* v.25, p.239-241, 1974.

MITCHELL, J.K. *Fundamentals of Soil Behavior*. John Wiley and Sons, New York, NY, 1976.

MITCHELL, J.K.; SOGA, K. *Fundamentals of Soil Behavior*. 2nd Editon, John Wiley and Sons, New York, NY, 2005.

MOORE, P. In Line with Materials. *Industrial Minerals*, v.7, p.68-69, 2003.

MORALES, A.R.; PAIVA, L.B.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, Rio de Janeiro, p.136-140, 2006.

MOVAHEDI, M. M.; ALIPOUR, A.; MORTAZAVI, S. A. R.; TAYEBI, M. Production of a novel mineral-based sun lotion for protecting the skin from biohazards of electromagnetic radiation in the UV region. *J. Biomed. Physics Eng.*, v.3, p.1-4, 2013.

MOWLA, D.; KARIMI, G.; SALEHI, K. Modeling of adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial organoclay/sand mixture. *J. Chem. Eng.*, v.218, p.116-125, 2013.

MUGGLER, C.C; SOBRINHO, F.A.P; MACHADO, V.A. Educação em solos: princípios e pressupostos metodológicos. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2005.

MUKHERJEE, S. Clays for Medicines and Fillers. in: The Science of Clays, Springer, Netherlands, p.151-158, 2013.

MURRAY, H. H. Common clay. Chapter in Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition. Carr, D.D., ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, CO, p.247-248, 1994.

MURRAY, H. H. Clays. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000.

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays. Develop. in Clay Science v.2, Elsevier, Amsterdam, 2007.

NBR 7180/84 - Solo - Determinação do Limite de Plasticidade, ABNT, 1984.

NEHRA, S.; DAHIYA, J. B.; KUMAR, S. Effect of nanoclays on thermal and flame retardant properties of intumescent coated cotton fabric. Asian J. Res. Chem., v.6, p.676-682, 2013.

NEWMAN, A. C. D. Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society, London, 1987.

NEWMAN, H. R. The Mineral Industry of Germany. Reston, VA: US Geological Survey, 2002.

NEWMANN, B. S. to Fuller's Earth Union Ltd. Brit. Pat.815.924, 1959.

NICKEL, E. H. The Definition of a Mineral. The Canadian Mineralogist, v.33, p.689-690, 1995.

NORTON, F.H. Introdução à Tecnologia das Cerâmicas. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.

NUTTING, P. G. Adsorbent clays, their distribution, properties, production and uses. U. S. Geological Survey Bulletin 928C, United States Government Printing Office, Washington, 1943.

O'DRISCOLL, M.J. Ukraines minerals. Ind. Miner., v.373, p.21-43, 1998.

OBERLIN, A.; MÉRING, J. Observations en microscopie et microdiffraction électronique sur la montmorillonite-Na, J. Microscopie v.1, p.107, 1962.

OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KAWASUMI, M.; INAGAKI, S.; USUKI, A.; SUGIYAMI, S.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; United States Patent nº4.739.007, (concedida para Toyota Motors Co., Japão), 1998.

OLIVE, W.W.; FINCH, W.I. Stratigraphic and Mineralogic Relations and Ceramic Properties of Clay Deposits of Eocene Age in the Jackson Purchase Region, Kentucky and Adjacent Parts of Tennessee. U.S. Geological Survey, Bulletin 1282, 1969.

OLIVEIRA, O. M.; SILVA-VALENZUELA, M. G.; BASTOS ANDRADE, C. G.; MUNHOZ JUNIOR, A. H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Incorporation of waste ceramic blocks in structural ceramics, Characterization of Minerals, Metals, and Materials. John Wiley & Sons, Inc., p.249-253, 2016.

OLLANO, A. Ital. Pat.491.585, 1954.

ONAL, M.; SARIKAYA, Y. Preparation and characterization of acid activated bentonite powders. Powder Tech., v.172, p.14-18, 2007.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. An overview on Organophilic Clays: properties, routes of preparation and applications. Applied Clay Science, 2007.

PAPKE, K.G. Montmorillonite deposits in Nevada. Clay. Clay Miner., v.17, p.211-222, 1969.

PAPKE, K.G. Montmorillonite, bentonite, and fuller's earth deposits in Nevada: Mackay School of Mines, University of Nevada, Reno, 1970.

PARFITT, R.L. Optimum conditions for extraction of Al, Fe and Si from soils with acid oxalate. Communications in Soil Science and Plant Analysis v.20, p.801-806, 1989.

PARVINZADEH, M.; EBRAHIMI, I. Influence of atmospheric-air plasma on coating of nonionic lubricating agent on polyester fiber. Radiat. Effects Defects Solids, v.166, p.408-416, 2011.

PARVINZADEH, M.; KATOZIAN, B.; SHAVER, M.; KIUMARSI, A. Clay nanoadsorbent as an environmentally friendly substitute for mordants in the natural dyeing of carpet piles. Color. Tech., v.130, p.54-61, 2014.

PATEIRO-MOURE, M.; NOVOA-MUNOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LOPEZ-PERIAGO, E.; MARTINEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GANDARA, J. Quaternary herbicides retention by the amendment of acid soils with a bentonite-based waste from wineries. J. Hazard. Mater., v.164, p.769-775, 2009.

PATTERSON, S. H. Fuller's earth and other industrial mineral resources of the Meigs-Attapulugus-Quincy District, Georgia and Florida, U.S. Geological Survey Professional Paper 828, 1974.

PATTERSON, S.H.; HOSTERMAN, J.W. Geology and Refractory Clay Deposits of the Haldeman and Wrigley Quadrangle, Kentucky. Bulletin 1122-F, U.S. Geological Survey, 1963.

PATTERSON, S.H.; MURRAY, H.H. Clays. in: Industrial Minerals and Rocks, ed. S.J. Lefond, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. New York, 5th, v.1, p.585-651, 1983.

PATTERSON, S.H.; MURRAY, H.H. Kaolin, Refractory Clay, Ball Clay and Halloysite in North America, Hawaii and Caribbean Region. Reston, VA: US Geological Survey Professional Paper 1306, 1984.

PAULA, R.F. Vermiculita, Sumário Mineral brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/GO), 2014.

PHILLIPS, D.M.; PHILLIPS, L.V. Production and utilization of Texas bleaching clays: The University of Texas, Bulletin 3501, p.105-112, 1935.

PEDLER, A. H. to Minerals and Chemicals Phillip Corp. U.S. Pat.3.024.205, 1962.

PEREIRA, K.R.O.; HANNA, R.A.; RAMOS VIANNA, M.M.G; PINTO, C.A.; Rodrigues, M.G; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Brazilian organoclays as nanostructure sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. Materials Research, v.8, p.77-80, 2005.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J. L., WILSON, M. J. Effects of pretreatment on a 14Å swelling mineral from Gartly, Aberdeenshire. Clay Minerals v.8, p.39-45, 1969.

PERMIEN, T.; LAGALY, G. The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence of Organic Compounds IV. Sodium Montmorillonite and Acids. Applied Clay Science, v.9, p.251-263, 1994.

PUDDINGTON, I.E.; FARNAND, J.R. to National Research Council, Canada. Germ. Pat.1.080.988, 1960.

PIERSOL, R. J.; LAMAR, J. E.; VOSKUIL, W. H. Anna "Kaolin" as a new decolorizing agent for edible oils. Illinois State Geological Survey, Urbana, Illinois. Report of Investigations n°. 27, 1933.

PIETRACAPRINA, A.; NOVELLI, G.; RINALDI, A. A new bentonite deposit in Sardinia. Applied Clay Science , v.2, p.167-174, 1987.

PICKERING, S.M.; MURRAY, H. H., Kaolin. in Industrial Minerals and Rocks, 6th ed. D. D. Carr. Littleton CO: Society of Mining, Metallurgy and Exploration, p.255-277, 1994.

PUMA, S.; MARCHESE, F.; DOMINIJANNI, A.; MANASSERO, M. Reuse of MSWI bottom ash mixed with natural sodium bentonite as landfill cover material. Waste Management & Research v.31, p.577-584, 2013.

RATEEV, M.A. Sequence of hydrothermal alteration of volcanic rocks into bentonite clays of the Askana deposit in the Georgia SSR. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, v.175, p.675-678, 1967.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.1539-1641, 2003.

REYES, A. European Patent no. EP2360233. Munich, Germany, 2011.

REZENDE, M. M. Bentonita. Sumário Mineral brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/DF), 2010.

REZENDE, M. M. Crisotila-Amianto. Sumário Mineral brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/Sede), 2014.

RHODES, C.N.; FRANKS, M.; PARKES, G. M. B.; BROWN, D. R. The effect of acid Treatment on the Activity of clay Supports for ZnCl_2 Alkylation Catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 91, p. 804-807, 1991.

RICH, A. D. Bleaching Clay, *Industrial Minerals and Rocks*, 3d ed., I.L. Gillson, ed., AIME. New York. p.93-101, 1960.

RINNE, F. Röntgenographische Untersuchungen an Einigen Feinzerteilten Mineralien, Kunspredukten und Dichten Gesteinern. *Z. Kristallogr.*, v.60, p.55-69, 1924.

ROBERTS, A. A.; SHIMAOKA, T. Analytical study on the suitability of using bentonite coated gravel as landfill liner material. *Waste Manag.* v.28, p.2635-2644, 2008.

ROBERSON, H.E.; WEIR, A.H.; WOODS, R.D. Morphology of particles in size fractionated Na-montmorillonite, *Clay and Clay Minerals*, v.16, p.239, 1968.

ROBERTSON, R. H. S. Fuller's Earth: A History of Calcium Montmorillonite. Volturna Press, Hythe, England, 1986.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA, F. R. D. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. *Cerâmica* v.52, p. 260-263, 2006.

ROLLINS, M. B. Sealing properties of bentonite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, v.16, p.415-423, 1969.

ROSS, C. S. The mineralogy of clays: in 1st Int. Congr. Soil Soc. 4, p.555-556, 1923.

ROSS, C. S.; KERR, P. F. The clay minerals and their identity. *J. Sediment. Petrol.*, v.1, p.35-65, 1930.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. The chemical composition of optical properties of bentonite: *J. Wash. Acad. Sci.* v.15, p.467-468, 1925.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. Minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Journal American Ceramic Society* v.9, p.77-96, 1926.

RUSSELL, A. Specialty Clays: *Industrial Minerals*, no.285, p.49-59, 1991.

RYAN, J. N.; GSCHWEND, P. M. Extraction of iron oxides from sediments using reductive dissolution by titanium(III). *Clays and Clay Minerals* v.39, p.509-518, 1991.

SAFA OZCAN, A.; OZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.276, p.39-46, 2004.

SALEH, H.E.D.M., Some applications of clays in radioactive waste management. Nova Science Publishers, New York, p.404-415, 2014.

SAVIC, I.; STOJILJKOVIC, S.; SAVIC, I.; GAJIC, D. Industrial Applications of clays and clay minerals. In: *Clays and Clay Minerals*, (ed.) Wesley, L. R., Nova Science Publishers, New York, p.380-402, 2014.

SCALIA, J.; BENSON, I.; BOHNHOFF, C.; EDIL, G.; SHACKELFORD, T. Long-term hydraulic conductivity of a bentonite-polymer composite permeated with aggressive inorganic solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 2013.

SCC - Société anon. Carbonisation et Charbons actifs. Fr. Pat.982.482, 1951.

SCC - Société anon. Carbonisation et Charbons actifs. Fr. Pat.990.366, 1951.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals, in: F. Bergaya, B. K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), "Handbook of Clay Science", Oxford, UK, 2006.

SCOTT, A. Ball Clays. Special Report, Great Britain Geological Survey, v.31, 1929.

SHIRA, P.; MASTERS, J.; SULLIVAN, R. Anti-erosion toothpaste composition. U.S. Patent no.20,120,251,466, 2012.

SIDDIQUI, M. K. H. Bleaching Earths. 1st ed. Oxford New York: Pergamon Press, 1968.

SIDDIQUIE, N.N.; BAHL, D.P. Geology of the Bentonite Deposits of the Barmer District, Rajasthan. *Memoirs of the Geological Survey, India*, 1965.

SILVA, A.A.; MENEZES, R.R.; RODRIGUES, M.G.F.; PEREIRA, K.R.O.; OLIVEIRA, A.M.V. Efeito da natureza do ácido HCl e H₂SO₄ na argila esmectítica chocolate, Boa Vista, PB, Brasil, *Anais do 46º.Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, 2002.

SILVA, T.H.C. Bentonita. *Sumário Mineral brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/Sede), 2014.

SINTON, C. Raw materials for Glass and Ceramics: Sources, Process and Quality Control, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

SOUZY, E. Cement-Bentonite Cut Off Walls: A comparison of the Hebron and hiberia bund wall. *Proto-Type*, v.1, 2013.

SOUZA, A. E. Vermiculita e Perlita. *Sumário Mineral brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/Sede), 2010.

SOUZA SANTOS, P. et al. Características físico-químicas e tecnológicas de argilas descorantes brasileiras e estrangeiras, *Anais Associação Brasileira Química*, v.18, 137, 1959.

SOUZA SANTOS, P. Contribuição ao conhecimento de argilas usadas em areias de fundição no Estado de São Paulo, *Eng. Miner. Metal.* v.37, p.219-221), 1963.

SOUZA SANTOS, P. Ocorrências de argilas montmoriloníticas no Brasil, *Cerâmica* v.11, p.36-44, 1965.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras e Aplicações*, v.1-2, Edgar Blücher, São Paulo, SP, 1975.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas, Aplicações*, v.2, 2ª. Ed., Edgar Blücher, São Paulo, SP, 1992.

SOWERS, G.B.; SOWERS, G.F. *Introductory Soil Mechanics and Foundations*. Third Edition, Macmillan Company, NY, 1970.

SPICER, W. E.; PIERCE, J. A. to Standard Oil Development Co., U.S. Pat.2.455.370, 1948.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L.F.; FISCHER, H.R.; WEIDLER, P.G.; EMMERICH, K. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Appl. Clay Sci.* v.44, p.105-115, 2009.

STOJILJKOVIC, S.; STAMENKOVIC, M.; KOSTIC, D.; MILJKOVIC, M.; ARSIC, B; SAVIC, I.; MILJKOVIC, V. The influence of organic modification on the structural and adsorptive properties of bentonite clay and its application for the removal of lead. *Sci. Sinter.*, v.45, p.363-376, 2013.

STUL, M.S.; VAN LEEMPUT, L. Particle-size distribution, cation exchange capacity and charge density of deferrated montmorillonites. *Clay Minerals* v.17, p.209-215, 1982.

TAHIR, S S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, v.63, p.697-702, 2006.

TAIPALE, G. to American Silicate Co., U.S. Pat.2.892.800, 1959.

TALVENHEIMO, G. to Houndry Process Corp., U.S. Pat.2.934.504, 1960.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação Química de Argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v.32, p.809-817, 2009.

THOMAS, C. L.; HICKEY, J.; STECKER, G. Chemistry of clay cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem.*, v.42, p.866-871, 1950.

TOMIĆ, Z. P.; MLADENOVIĆ, S. B. A.; BABIĆ, B. M.; LOGAR, V. A. P.; DORDEVIĆ, A. R.; CUPAĆ, S. B. Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite, *Journal of Agricultural Sciences* v. 56, p.25-35, 2011.

TRIBUTH, H., Die Umwandlung der glimmerartigen Schichtsilikate zu aufweitbaren Dreischicht-Tonmineralen. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* v.1, p.7-25, 1976.

TRIBUTH, H.; LAGALY, G. Aufbereitung und Identifizierung von Boden-und Lagerstättentonen. II. Korngrössenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium* v.30, p.771-776, 1986.

U. S. BUREAU OF MINES (USBM). USBM minerals yearbooks 1930-1989: Washington, D.C., variously paginated, 1930-89.

USUKI, A.; KATO, M.; OKADA, A. United States Patent U. S. 5.973.053 to Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, 1996.

USUKI, A.; KATO, M.; OKADA, A. United States Patent U. S. 6.103.817 to Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho and Denso Corp., 1999.

USUKI, A.; HASEGAWA, N., KATO, M. Polymer-clay nanocomposites, Toyota Central R and D Laboratories Inc., Nagakute, Aichi, Japão. *Advances in Polymer Science*, 2005.

VACCARI, A.; Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science* v.14, p.161-198, 1999.

VALENZUELA, F.R.D. Ativação de Argilas Esmectíticas. Relatório ao PADCT; CEPED, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento do Estado da Bahia; Salvador, Bahia, Brazil, 1989.

VALENZUELA, F.R.D. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 1994.

VALENZUELA, F.R.D. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Key Engineering Materials*, Suíça, v.189, p. 203-207, 2001.

VALENZUELA, F.R.D.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.: A Importância das argilas industriais brasileiras. Parte I e II *Química Industrial*, v.42, p.33-37, v.44, p.31-37, 1992.

VALENZUELA, F.R.D; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid ativation of brazilian smetctitic clays. *Química Nova*, v.24, 2001.

VAN OLPHEN, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed. Wiley, New York, 1963.

VAZZOLER, H.; BASTOS ANDRADE, C.G.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Preparação de Argilas Organofílicas Aplicadas à Adsorção de Compostos Orgânicos Contaminantes. in: 10º. Encontro Brasileiro de Adsorção, Guarujá, 2014.

VENARUZZO, J. L., VOLZONE, C., RUEDA, M. L., ORTIGA, J. Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. Micropor. Mesopor. Mat. v.56, p.73-80, 2002.

VIRTA, R. L. Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining, and Uses. Reston, VA: U.S. Geological Survey, Open-File Report 02-149, 2002a.

VIRTA, R. L. Clay and Shale, Minerals Yearbook. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2002b.

VIRTA, R. L. Asbestos. U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Profiles - Asbestos, 2005.

VLASOVA, M.; DOMINGUEZ-PATINO, G.; KAKOZEY, N., DOMINGUEZ-PATINO, M.; JUAREZ-ROMERO, D.; ENRIQUEZ-MENDE, Y. Structural phase transformations in bentonite after acid treatment. Sci Sinter., v.35, p.155-166, 2003.

VOLZONE, C.; LÓPEZ, J.M.; PEREIRA, E. Activación ácida de un material esmectítico, Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada, v.16, p. 205-215, 1986.

XIAOYU, N.; YUEJIN, W.; ZHENGYAN, W.; LIN, W.; GUANNAN, Q; LIXIANG, Y A novel slow-release urea fertilizer: physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. Biosyst. Eng., v.115, p.274-282, 2013.

YUEN, C. W. M.; KAN, C. W.; LEE, H. L. Improving wrinkle resistance of cotton fabric by montmorillonite. Fibers Polym., v.7, p.139-145, 2006.

WAIK N.; BANKER, G. S.; DEKAY H. G. Pharmaceutical Science, v.55, p. 1244-1248, 1996.

WALKER, G. F. Vermiculite minerals, in BROWN, G. The X-Ray Identification of Clay Minerals, 2nd ed., The Miner. Soc., London, 1961.

WEAVER, C.E. Clays, Muds, and Shales. Amsterdam, Elsevier, 1989.

WENK, H.; BULAKH, A. Minerals: Their Constitution and Origin, Cambridge, Cambridge University Press, 2004.

WHERRY, E. T. Clay derived from volcanic dust in the Pierre of South Dakota: J. Wash. Acad. Sci. v.7, p.576-583, 1917.

WHITE, J. L.; HEM, S. L. Pharmaceutical aspects of clay - organic interactions. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. v.22, p.665-671, 1983.

WILLIS, M. An eye on the ball. Ind. Miner., October, p.26-33, 2002.

WHITAKER, E. J. W. Chrysotile fibers: filled or hollow tubes, Chem. Eng. News, p.34, 1963.

WORRALL, W. E. Clays and ceramic raw materials. London New York: Elsevier Applied Science New York, NY, USA: Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1986.

WU, C. J.; GAHARWAR, A. K.; SCHEXNAILDER, P. J.; SCHMIDT, G. Development of biomedical polymer-silicate nanocomposites: a materials science perspective. Materials, v.3, p.2986-3005, 2010.

ZANDONADI, A. R. Estudo Tecnológico de Argilas Nontríticas Brasileiras, Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 1972.

ZHENG, Z; ZHENTANG, L., WEISHUN, Y.; JIQUAN, X.; RENJUN, Z.; YESEN, F. Clay deposits of China. Mineral Deposits of China, v.4 p.235-287, 1996.

ZHU, S.; CHEN, J.; ZUO, Y.; LI, H.; CAO, Y. "Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors", Applied Clay Science, v.52, p.171-178, 2011.

ZIBIK, M.; SMART, R. S. C. Miner. Eng., v.15, p.277-286, 2002.