Camila Martini Matos

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE DOIS CAULINS
BRASILEIROS.**

São Paulo- SP

2014

Camila Martini Matos

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DE DOIS CAULINS
BRASILEIROS.

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Ciências

Área de concentração:
Engenharia e Metalúrgica
e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco
Rolando Valenzuela Díaz

São Paulo

2014

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

São Paulo, de novembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Matos, Camila Martini

**Estudo comparativo das propriedades de dois caulins brasileiros / C.M. Matos. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
180 p.**

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

1.Caulim (Propriedades) – Brasil I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

A Deus, a minha mãe, pai e irmão.

Agradecimentos

A Deus pela realização de mais um sonho por ter estado comigo em cada momento abrindo portas encaminhado para que tudo ocorresse de acordo com a sua vontade que é sempre boa, perfeita e agradável para nós.

Ao meu orientador o Professor Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz pela oportunidade de conhecer mais sobre argila, pela excelente orientação e apoio para a realização e desenvolvimento deste trabalho.

A Dr. Maria das Graças da Silva Valenzuela pela dedicação, ajuda, conselhos e companheirismo.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pécio de Souza Santos (LPSS) Valquíria Justo e Wilson Maia pela contribuição para a realização das caracterizações.

A minha família, pois sem o apoio e compreensão deles não teria sido possível realizar este trabalho.

A minha amiga Anna Carolina Marques Ayres Calaresi pela amizade, conselhos e contribuição neste trabalho.

Ao Antônio Santana e Lelila Veronica pela ajuda e amizade.

Ao Orley Magalhães de Oliveira pelo fornecimento de uma das argilas estudadas neste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Filipenses 4:13

RESUMO

A utilização de argila como matéria-prima acompanha a evolução humana desde a Pré-história, ao longo do tempo o ser humano vem utilizando as argilas para produzir objetos variados, como vasos, estatuetas e tijolos. Nos dias atuais muitas indústrias utilizam os diferentes tipos de argilas encontradas na natureza. Neste trabalho foi utilizado um caulim proveniente da Bahia e o outro caulim proveniente de São Paulo. Os caulins foram caracterizados através das técnicas e ensaios de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia estereoscópica (MO), infravermelho (IV), análises térmicas (TG e DSC), fluorescência de raios X (FRX), análise química (IQ), análise granulométrica, área superficial (BET), inchamento de Foster, incorporação de solventes, capacidade de troca catiônica (CTC), ensaios cerâmicos, ensaio de adsorção, quantificação da matéria orgânica, ensaio de plasticidade, viscosidade Fann e umidade base seca e base úmida. Todos os resultados foram utilizados para realizar uma comparação entre as propriedades dos dois caulins selecionados para este estudo. Em seguida os caulins foram submetidos ao processo de organofilização. Os resultados mostram que as duas argilas são compostas pelo argilomineral caulinita, todos os resultados apresentaram-se compatíveis com argilas cauliniticas e a organofilização dos caulins foi comprovada principalmente pelos resultados do infravermelho (IV) e teste de inchamento de Foster.

Palavras-chave: Caulinita, caracterização e organofilização.

ABSTRACT

The use of clay as raw material accompanies human evolution since the prehistory, over time humans have been using clays to produce various objects, such as vases, figurines and bricks. Now days many industries use different types of clays found in nature. The clays are formed by a claymineral or a mixture of various clayminerals, there is a certain content of alkali and alkaline earth elements, have low particle size and acquires plasticity when in contact with water, also have impurities such as organic matter, soluble salts, quartz particles, mica and other minerals, and some residual amorphous minerals. In this study was used a kaolin from Bahia and other kaolin from São Paulo. The Kaolins were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), stereoscopic microscopy (SM), infrared (IR) , thermal analysis, X-ray fluorescence (XRF), chemical analysis (CA), particle size analysis, surface area (BET), Foster swelling, incorporation of solvent, cation exchange capacity (CTC), ceramic tests, adsorption, organic matter, plasticity, Fann viscosity and humidity. All results were used to make a comparison between the two kaolins properties. Then the kaolins were subject to an organophilization process. The results show that both clays are composed of kaolinite with properties compatible with those of kaolins. Organophilization mainly been proven by the results of infrared (IR) and Foster swelling test.

Keywords : Kaolinite , characterization and organophilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representa esquematicamente as folhas octaédricas; Adaptada (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)	27
Figura 2: Representa esquematicamente as folhas tetraédricas; Adaptada da (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)	27
Figura 3: Representa esquematicamente o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas (argilomineral 1:1); (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)	28
Figura 4: Representação esquemática da estrutura da caulinita (argilomineral 1:1). (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).....	28
Figura 5: Representação esquemática da superfície de exposição da caulinita (argilomineral 1:1).....	29
Figura 6: Tipos de arranjos encontrados nas argilas organofilizadas. (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008)	36
Figura 7: Mapa da localização de Vitória da Conquista sudoeste da Bahia.....	40
Figura 8: Mapa da localização de Mogi das Cruzes em São Paulo.....	41
Figura 9: Fluxograma da metodologia aplicada.	42
Figura 10: Cesta feita de tela de aço inox de malha ABNT 200 Mesh	45
Figura 11: Destilador de Nitrogênio Marconi.	45
Figura 12: Solução de coloração laranja.	47
Figura 13: Gráfico dos valores para a perda de umidade das argilas.	58
Figura 14: Gráfico da análise química dos elementos tóxicos para a argila CAM 01 bruta...	59
Figura 15: Gráfico da análise química dos elementos tóxicos para a argila CAM 02 beneficiada.	59
Figura 16: Gráfico com os limites dos elementos tóxicos recomendados pela ANVISA para alimentos.....	60
Figura 17: Difração de raios X da argila CAM 01 bruta.....	63
Figura 18: Difração de raios X da argila CAM 02 beneficiada.	63
Figura 19: Argila CAM 01 bruta não peneirada com 25X.	66
Figura 20: Argila CAM 01 bruta não peneirada com indicação do argilomineral e das impurezas com 25X.	66
Figura 21: Argila CAM 01 bruta peneirada 200 Mesh com 100X.	67
Figura 22: Argila CAM 01 bruta peneirada 200 Mesh com indicação do argilomineral e das impurezas com 100X.	67

Figura 23: Cristal de quartzo.	68
Figura 24: Grão pigmentado de ferro.	68
Figura 25: Aglomerado de caulinita.	68
Figura 26: Argila CAM 02 beneficiada peneirada 200 Mesh.	69
Figura 27: Argila CAM 02 beneficiada peneirada 200 Mesh com indicação do argilomineral e das impurezas com 100X.	69
Figura 28: Micrografia da argila CAM 01 bruta com aumento de 1000X.	71
Figura 29: Micrografia da argila CAM 01 bruta com aumento de 1500X.	71
Figura 30: Micrografia da argila CAM 02 beneficiada com aumento de 2000X.	72
Figura 31: Micrografia da argila CAM 02 beneficiada com aumento de 9000X.	72
Figura 32: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 bruta.	74
Figura 33: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 beneficiada.	74
Figura 34: Espectro na região do infravermelho da argila CAM 01 bruta.	75
Figura 35: Espectro na região do infravermelho da argila CAM 02 beneficiada.	76
Figura 36: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 01 bruta.	81
Figura 37: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 02 beneficiada.	81
Figura 38: Gráfico do ensaio de adsorção para a argila CAM 01 bruta.	82
Figura 39: Gráfico do Ensaio de adsorção para a argila CAM 02 beneficiada.	83
Figura 40: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 01 bruta. ...	89
Figura 41: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 02 beneficiada.	89
Figura 42: Impossibilidade de realização do ensaio.	92
Figura 43: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 01 bruta.	94
Figura 44: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 02 beneficiada.	95
Figura 45: Curva de TG para a argila CAM 01 bruta.	96
Figura 46: Curva de DSC para a argila CAM 01 bruta.	97
Figura 47: Curva de TG para a argila CAM 02 beneficiada.	97
Figura 48: Curva de DSC para a argila CAM 02 beneficiada.	98
Figura 49: Argila CAM 01 purificada.	100
Figura 50: Difração de raios X para argila CAM 01 bruta e suas fases.	100

Figura 51:Difração de raios X para argila CAM 02 beneficiada e suas fases.	102
Figura 52: Argila CAM 01 fase 1 com 100X.....	104
Figura 53: Argila CAM 01 fase 1 com indicação do formato dos grãos com 100X.	105
Figura 54: Argila CAM 01 fase 2 com 100X.....	105
Figura 55: Argila CAM 01 fase 2 com indicação do argilomineral, das impurezas e formato dos grãos com 100X.	106
Figura 56: Argila CAM 02 purificada fase 1 com 100X.	107
Figura 57: Argila CAM 02 purificada fase 1 com indicação das impurezas com 100X.....	107
Figura 58: Argila CAM 02 purificada fase 2 com 100X.	108
Figura 59: Argila CAM 02 purificada fase 2 com indicação da mica com 100X.....	108
Figura 60: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 1 com aumento de 2000X.....	109
Figura 61: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 1 com aumento de 1000X.....	109
Figura 62: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 2 com aumento de 1000X.....	110
Figura 63: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 2 com aumento de 500X.	110
Figura 64: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 1 com aumento de 2000X.....	111
Figura 65: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 1 com aumento de 1000X.....	111
Figura 66: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 1 com aumento de 15000X.....	112
Figura 67: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 2 com aumento de 5000X.....	112
Figura 68: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 2 com aumento de 2000X.....	113
Figura 69: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 fase 1.....	113
Figura 70: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 fase 2.	114
Figura 71: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 fase 1.....	114
Figura 72: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 fase 2.	115
Figura 73: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 01 purificada fase 1.....	116
Figura 74: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 01 purificada fase 2.....	116
Figura 75: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 02 purificada fase 1.....	117
Figura 76: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 02 purificada fase 2.....	117
Figura 77: Difração de raios X da argila CAM 01 bruta e organofilizada.	120
Figura 78: Difração de raios X da argila CAM 02 beneficiada e organofilizada.	121

Figura 79: Argila CAM 01 organofilizada com 100X.....	124
Figura 80: Argila CAM 01 organofilizada com indicação das impurezas com 100X.	124
Figura 81: Argila CAM 01 organofilizada com 100X.....	125
Figura 82: Argila CAM 01 organofilizada com indicação do argilomineral e das impurezas com 100X.....	125
Figura 83: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 2000X.....	126
Figura 84: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 1000X.....	126
Figura 85: Micrografia da argila CAM 02 organofilizada com aumento de 2000X.....	127
Figura 86: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 5000X.....	127
Figura 87: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 1000X.....	128
Figura 88: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 organofilizada.	129
Figura 89: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 organofilizada.	129
Figura 90: Indicação da interação da argila CAM 01 bruta com o sal quaternário (CTAC).	130
Figura 91: Indicação da interação da argila CAM 02 beneficiada com o sal quaternário (CTAC).	132
Figura 92: Comportamento da argila CAM 01 bruta e organofilizada na glicerina.	135
Figura 93: Comportamento da argila CAM 01 bruta e organofilizada no óleo de castanha.	135
Figura 94: Comportamento da argila CAM 02 beneficiada e organofilizada na glicerina.	137
Figura 95: Comportamento da argila CAM 02 beneficiada e organofilizada no óleo de castanha.	137
Figura 96: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 01 organofilizada.....	138
Figura 97: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 02 organofilizada.....	139
Figura 98: Gráfico do ensaio de adsorção para a argila CAM 01 organofilizada.....	140
Figura 99: Gráfico do Ensaio de adsorção para a argila CAM 02 organofilizada.	141
Figura 100: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 01 organofilizada.....	143
Figura 101: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 02 organofilizada.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos principais filossilicatos.	20
Tabela 2: Principais produtores mundiais de caulim nos anos de 2011 e 2012.....	26
Tabela 3: Correlação entre a aplicação do caulim com a melhora nas propriedades.	33
Tabela 4: Sal quaternário CTAC-50.	38
Tabela 5: Denominação utilizada para as amostras de caulim estudadas neste trabalho.	41
Tabela 6: Quantidade de sal utilizada na organofilização.	53
Tabela 7: Valores obtidos para a CTC.	60
Tabela 8: Análise da composição química da argila CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada (%).	61
Tabela 9: Argilominerais presentes na argila CAM 01 bruta e seus espaçamentos basais.	64
Tabela 10: Argilominerais presentes na argila CAM 02 beneficiada e seus espaçamentos basais.....	65
Tabela 11: Correspondência das absorções características de cada grupo.	76
Tabela 12: Correspondência das absorções características de cada grupo.	77
Tabela 13: Condições adotadas para o inchamento de Foster.	78
Tabela 14: Inchamento da argila CAM 01 bruta.....	78
Tabela 15: Inchamento da argila CAM 02 beneficiada.....	79
Tabela 16: Resultado dos ensaios cerâmicos amostra seca a 110°C.....	83
Tabela 17: Resultados dos ensaios cerâmicos – amostra queimada (850°C e 950°C).	84
Tabela 18: Resultado dos ensaios cerâmicos amostra seca a 110°C.....	84
Tabela 19: Resultados dos ensaios cerâmicos – amostra queimada (850°C e 950°C).	84
Tabela 20: Resultados da área superficial.	86
Tabela 21: Resultados dos métodos utilizados para a quantificação de mataria orgânica.....	88
Tabela 22: Tamanho das partículas encontradas nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.	90

Tabela 23: Diâmetro médio das argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.....	90
Tabela 24: Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) da argila CAM 01 bruta.....	92
Tabela 25: Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) da argila CAM 02 beneficiada.....	93
Tabela 26: Argilominerais presentes as argilas CAM 01 fase 1 e 2 suas distâncias interplanares.....	103
Tabela 27: Argilominerais presentes as argilas CAM 02 fase 1 e 2 suas distâncias interplanares.....	103
Tabela 28: Tamanho das partículas encontradas nas argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas.....	118
Tabela 29: Diâmetro médio das argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas.....	118
Tabela 30: Argilominerais presentes as argilas CAM 01 organofilizada e seus espaçamentos basais.....	122
Tabela 31: Argilominerais presentes as argilas CAM 02 organofilizada e seus espaçamentos basais.....	122
Tabela 32: Correspondência das absorções características de cada grupo.	131
Tabela 33: Correspondência das absorções características de cada grupo.	133
Tabela 34: Condições adotadas para o inchamento de Foster.	134
Tabela 35: Inchamento da argila CAM 01 Organofilizada	134
Tabela 36: Inchamento da argila CAM 02 organofilizada.....	136
Tabela 37: Resultados da área superficial.	142
Tabela 38: Comparação das propriedades entre as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.....	146
Tabela 39: Comparação das propriedades entre as argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizada.....	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIPEA	Comitê Internacional pour l'Etude des Argiles
IBRAM	Instituto brasileiro de Mineração
CNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
CADAM/Vale	Caulim da Amazônia AS
PPSA/Imervs	Pará Pigmentos AS
mEq	Miliequivalente
CO	Carbono orgânico
MO	Matéria orgânica
DMSO	Dimetilsulfóxido
CTAC	Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio
LPSS	Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pérsio de Souza Santos
CAM 01	Argila Caulinítica Proveniente da Bahia
CAM 02	Argila Caulinítica Proveniente de São Paulo
PMT	Departamento de Metalurgia e Materiais
USP	Universidade de São Paulo
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
TG	Análise termogravimétrica
DSC	Análise calorímetro diferencial de varredura

PMI	Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Q	Quartzo
K	Caulinita
M	Mica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
IP	Índice de plasticidade

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Si	Silício
Fe	Ferro
Mg	Magnésio
O	Oxigênio
Na	Sódio
Cl	Cloro
P	Fósforo
Ca	Cálcio
Ti	Titânio
Au	Ouro
C	Carbono
K	Potássio
Rb	Rubídio
Cs	Césio
As	Arsênio
Cu	Cobre
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Zn	Zinco
d(001)	Espaçamento interplanar

mm	Milímetros
#	granulometria
µm	Micrometro
Å	Armstrong
ml	Mililitro
g	Grama
M	Mega
Pa	Pascal
%	Porcentagem
cm ³	Centímetros cúbicos
°C	Graus Celsius
m ²	Metros quadrados
Ø	Diâmetro
N	Newton
s	Segundo

SUMÁRIO

.....	3
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura	15
EDS Espectroscopia por Energia Dispersiva	15
FRX Fluorescência de Raios X	15
1.INTRODUÇÃO.....	14
2. Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. Revisão Bibliográfica	19
3.1 Argila.....	19
3.2 Argilominerais.....	19
3.3 Histórico do caulim	21
3.4 Caulim.....	22
3.5 Geologia do caulim	23
3.6 O caulim brasileiro	24
3.7 Reservas de Caulim no mundo	25
3.8 Estrutura cristalina da Caulinita	26
3.9 Capacidade de troca catiônica	29
3.10 Quantificação do Teor de Matéria Orgânica	30
3.11 Principais características tecnológicas do caulim	32
3.12 Organofilização de Caulins	33
3.13 Estrutura apresentada pelas argilas organofílicas.	35
3.14 Aplicações das argilas organofílicas.	36
3.15 Sais quaternários de amônio – Surfactante	37
4. Materiais e Métodos.	40
4.1 Materiais argilosos.....	40
4.2 Metodologia	42
4.3 Caracterização das argilas.....	43
4.3.1 Umidade Base Seca	43
4.3.2 Teste de Inchamento de Foster	44
4.3.3 Incorporação de solventes	44
4.3.4 Ensaio de adsorção de solventes	44

4.3.5	Capacidade de Troca Catiônica	45
4.3.6	Quantificação do Teor de Matéria Orgânica	47
4.3.7	Purificação das argilas.....	49
4.3.8	Microscopia estereoscópica.....	49
4.3.9	Ensaio Cerâmicos	49
4.3.10	Reologia	52
4.3.11	Análise Textural (BET).....	52
4.3.12	Difração de Raios X (DRX)	52
4.3.13	Organofilização das argilas.....	53
4.3.14	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	53
4.3.15	Fluorescência de Raios X (FRX).....	54
4.3.16	Análise química.....	54
4.3.17	Espectroscopia na região do infravermelho	54
4.3.18	Análise térmica (TG e DSC)	55
4.3.18	Análise Granulométrica	55
4.3.19	<i>Limite de Atterberg (limites de liquidez, limites de plasticidade e índice de plasticidade)</i>	55
4.3.20	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das argilas purificadas e organofilizadas.</i>	56
5.	Resultados e Discussões.....	58
5.1	Umidade das argilas.....	58
5.2	Análise Química	58
5.3	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	60
5.4	Fluorescência de raios-X (FRX)	61
5.5	Difração de raios X	63
5.6	Microscopia estereoscópica.....	65
5.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	70
5.8	Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS)	73
5.9	Espectroscopia na região do Infravermelho.	75
5.10	Inchamento de Foster	78
5.11	Incorporação de solventes	80
5.12	Ensaio de adsorção.....	82
5.13	Ensaio cerâmicos	83

5.14 Caracterização textural – Método BET	86
5.15 Matéria orgânica	87
5.16 Análise de distribuição granulométrica	89
5.17 Limite de Atterberg (limites de liquidez, limites de plasticidade e índice de plasticidade).	91
5.18 Reologia	94
5.19 Análises Térmicas: TG e DSC.....	96
6. Resultados e Discussões – Argilas Purificadas	100
6.1 Difração de raios X das argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas.	100
6.2 Microscopia estereoscópica.....	104
6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	109
6.4 Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS)	113
6.5 Análise de distribuição granulométrica.....	115
7. Resultados e Discussões – Argilas Organofilizadas	120
7.1 Difração de raios- x	120
7.2 Microscopia estereoscópica.....	123
7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	125
7.4 Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS).....	129
7.5 Espectroscopia na região do Infravermelho.	130
7.6 Inchamento de Foster	133
7.7 Incorporação de solventes	138
7.8 Ensaio de adsorção.....	140
7.9 Caracterização textural – Método BET.	141
7.10 Reologia	142
8. Comparação entre as argilas	146
9. Conclusões.....	150
10. Sugestões para trabalhos futuros	155
11. Referências.....	157

Capítulo 1.

Introdução

1.INTRODUÇÃO

O caulim é um importante mineral industrial constituído principalmente pelo argilomineral caulinita que apresenta estrutura formada por uma folha de tetraedros, contendo maioritariamente silício no meio dos mesmos, ligada a uma folha de octaedros contendo maioritariamente alumínio no centro dos mesmos. A ligação entre as duas folhas forma a camada 1:1. O caulim é um mineral muito utilizado pela indústria e possui importantes depósitos pelo mundo, entre os que mais se destacam estão os da Austrália, Brasil, China, Inglaterra, Alemanha, Indonésia, Japão, México, Nova Zelândia, Espanha, Ucrânia e Estados Unidos. (MURRAY, 1993) (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006) (UTRACKI, 2004) (MARAGON, 2008)

As aplicações do caulim são determinadas de acordo com as condições geológicas de formação do depósito, dos argilominerais e minerais presentes em sua composição; fatores que dão origem às características químicas, físicas e ópticas dos caulins.

O caulim pode ser usado na indústria cerâmica em porcelanas, azulejos e esmaltes, na fabricação de cimento branco, concreto, pesticidas, vidros, adesivos, plásticos, fármacos, cosméticos, também pode ser usado como carga de reforço em borrachas e aplicado como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matriz para catalisadores, isolantes elétricos entre outros. (LUZ, 1998) (MARAGON, 2008)

O caulim brasileiro ocupa lugar de destaque no mundo, pois são caulins de alta qualidade podendo ser comparados a caulins encontrados em outras partes do mundo como nos Estados Unidos. As regiões brasileiras que possuem caulins de destaque são Amazonas, Pará, Amapá, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná. (MURRAY, 1993) (LUZ, CAMPOS, *et al.*, 2005)

Um segmento que vem sendo estudado desde 1950 são as propriedades das argilas organofilizadas, porém apenas em 1986 pesquisadores da Toyota conseguiram obter nanocompósitos de polímero/argila com estrutura intercalada, isto é estando o polímero intercalado entre as camadas da argila. (CHO e PAUL, 2001)

As argilas organofilizadas podem ser aplicadas como agente dispersante e estabilizante em tintas e cosméticos, como aditivos tixotrópicos em fluidos de perfuração de petróleo, na retenção de poluentes químicos, como barreira química de vazamento de petróleo, na redução do nível de herbicidas no solo entre outras. (RODRIGUES, SILVA e SILVA, 2004) (LEE e KIM, 2002) (SANTOS, 1975)

Com base na alta qualidade do caulim brasileiro e do interesse que ele desperta em empresas e pesquisadores do mundo este estudo visa caracterizar dois caulins de diferentes regiões do Brasil, comparar suas principais propriedades e modificar sua estrutura química através da organofilização.

Capitulo 2.

Objetivos

2. Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é contribuir para o enriquecimento dos estudos sobre as propriedades e usos tecnológicos dos caulins brasileiros, pois mesmo sendo importantes matérias-primas industriais os diversos caulins brasileiros não se encontram devidamente estudados.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar e compara as principais propriedades de dois caulins brasileiros provenientes de diferentes regiões;
- Submeter os dois caulins ao processo de organofilização,
- Caracterizar as principais propriedades dos caulins organofilizados e
- Comparar os resultados obtidos para os dois caulins.

Capítulo 3.

Revisão da Literatura.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Argila

Segundo definição proposta por Souza Santos (1975) argila é um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria (inferior a 2 μm) que quando em contato com uma quantidade determinada de água desenvolve plasticidade, e se torna rígido após submetido a queima.

As argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, esses silicatos são partículas geralmente cristalinas denominadas de argilominerais. Uma argila pode conter apenas um tipo de argilomineral ou uma mistura de diversos argilominerais, também se encontram associados às argilas outros elementos como quartzo, feldspato, mica, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, carbonatos, matéria orgânica e outros minerais residuais e alguns minerais amorfos essas impurezas podem variar em teor e espécie, de acordo com o tipo de argila e depósito (SANTOS, 1975) (ABREU, 1973).

Como principais elementos em sua composição química estão presentes a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e os óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O), entre outros, além de quantidades variáveis de água (LIRA FILHO, 1973).

De acordo com a composição as argilas apresentam diferenças em suas propriedades como: capacidade de troca catiônica, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica entre outras (SANTOS, 1975).

Devido à grande diversidade de argilas encontradas é possível obter diversos produtos cerâmicos com as mais variadas características tecnológicas (NORTON, 1973).

3.2 Argilominerais

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados geralmente cristalinos, que formam uma rede cristalina em camadas ou uma rede cristalina lamelar

constituída por folhas de tetraedros de sílica e folhas de octaedros de alumina ordenadas em forma hexagonal (SANTOS, 1975) (MOORE e JR, 1997).

Os argilominerais contêm também outros elementos no estado iônico como ferro, cálcio, potássio, sódio, lítio entre outros. Podem ser encontrados mais de 45 tipos diferentes de argilominerais, sendo que, de acordo com o Comitê Internacional pour l'Etude des Argiles AIPEA, os mais importantes são os filossilicatos. Os argilominerais podem ser classificados em duas classes:

- Silicatos cristalinos com estrutura em camadas, lamelar ou filossilicatos;
- Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os filossilicatos podem ser classificados pela sua estrutura cristalina e química em dois grupos:

- Camadas 1:1 ou difórmicos, que são constituídos por uma folha de octaedros seguida por uma folha de tetraedros;
- Camadas 2:1 ou trimórficos, que são constituídos por uma folha de octaedros entre duas folhas de tetraedros.

Cada grupo apresenta subgrupos e cada um é dividido em espécies minerais, a Tabela 1 abaixo apresenta os principais filossilicatos classificados de acordo com o tipo de camada, grupo, estrutura cristalina, carga e espaçamento basal. (BAILEY, 1980)

Tabela 1: Classificação dos principais filossilicatos.

Tipo de Camada	Grupo	Estrutura Cristalina	Carga elétrica	Espaçamento Basal (nm)
1:1	Caulinita/Serpentina		0	0,7
	Talco		0	0,9

2:1	Montmorilonita		0,2 – 0,6	1,3
	Vermiculita		0,6 – 0,9	1,4
	Ilita		0,6 – 1,0	1,0
	Clorita		Variável	1,4

I = substituição isomórfica R* = cátion hidratado interlamelar T = camada tetraédrica O = camada octaédrica

Tabela 1: Adaptada de (BAILEY, 1980).

Este estudo será focado no grupo da caulinita, pois é o grupo presente nas argilas selecionadas para este trabalho.

3.3 Histórico do caulim

O caulim é um dos minerais mais importantes e abundantes encontrados no topo da crosta terrestre, antigamente o caulim era conhecido como China Clay. (MURRAY, 1991)

Segundo Dana *et al.* (1949) o termo caulim é derivado da palavra chinesa *Kauling* que significa coluna alta e se refere a uma região montanhosa Jauchau Fu localizada ao norte da China.

No ano de 800 a cidade de Ching-teh-chien localizada ao nordeste da província chinesa Kiangsi era conhecida como o centro de manufatura de porcelana, sendo que naquela época os produtos de porcelana eram destinados apenas à família Imperial. Naquela época as mercadorias de porcelana antes da dinastia do

Imperador Ching-Tsung, que reinou de 998 a 1023 eram briquetes brancos feitos de pedra pulverizada que continham quartzo, feldspato, muscovita e caulim, esses minerais eram resultado da alteração hidrotermal e/ou do intemperismo da rocha felsítica. (CHEN, LIN e ZHENG, 1997)

Somente no século XVII na China teve início a extração do caulim e entre os séculos XVII e XVIII ocorreu à intensificação da extração do caulim que ficou conhecido como a “era dourada” para a porcelana, porém em 200 anos as reservas já haviam sido esgotadas o que forçou a procura e descoberta de novas áreas para a comercialização da porcelana. (CHEN, LIN e ZHENG, 1997)

Segundo Kuzvart (1977) e Liu e Bai (1982) apenas por volta do ano de 1712 o termo caulim foi apresentado a sociedade europeia por um missionário jesuíta chamado Père d'Entrecolles e apenas em 1867 o termo caulinita que se refere a espécie mineral contida no caulim foi proposto por Johnson e Blake.

O caulim teve como sua primeira aplicação industrial a produção de porcelana e somente em 1920 começou a ser utilizado na indústria do papel, e posteriormente começou a ser usado em outros segmentos da indústria como: borracha, plástico, pesticidas, rações, produtos alimentícios, fármacos e cosméticos, fertilizantes entre outros (FREIRE, BERTOLINO e LUZ, 2013) (TOLEDO, SANTOS e SANTOS, 2003).

3.4 Caulim

O termo caulim é usado para denominar a rocha constituída por material argiloso, que contém o argilomineral caulinita com granulometria fina, baixo teor de ferro e coloração branca ou quase branca. (LUZ e DAMASCENO, 1993) (GRIM, 1968)

O caulim pode apresentar quatro variedades polimórficas de argilominerais a caulinita, haloisita-4 H_2O , haloisita -2 H_2O ou metahaloisita, diquita e nacrita. O que difere os argilominerais presentes no caulim é a estrutura, pois possuem diferentes estruturas de empilhamentos (MURRAY, 1993) (GRIM, 1968) (DANA, 1976) (SILVA, 2001).

O principal argilomineral presente no caulim é a caulinita, um silicato de alumínio hidratado com a seguinte estequiometria: $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$. A caulinita é um argilomineral com composição mássica teórica de 35,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , podendo ser observadas pequenas variações em sua composição (MURRAY, 1993) (CORNELIS e DUTROW, 2007).

O caulim pode conter apenas um argilomineral característico ou ele pode estar associado a outros argilominerais como esmectita, illita ou alguma de suas variações polimórficas, além da presença de alguns minerais tais como quartzo, cristobalita, alunita, muscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita entre outros que podem afetar importantes propriedades como a alvura, brancura, viscosidade e abrasividade (ABREU, 1973).

A formação do caulim é o resultado da decomposição de rochas, geralmente feldspáticas. De acordo com a formação o caulim pode ser classificado como primário ou secundário. (MURRAY, 1993)

3.5 Geologia do caulim

Segundo Murray (1993) no mundo o caulim primário é encontrado em maior quantidade que o caulim secundário, pois para a formação e preservação de caulins secundários são necessárias condições geológicas especiais.

- ***Caulim primário***

Os caulins primários são o resultado da alteração de rochas cristalinas e são classificados segundo sua origem em: intemperizados, hidrotermais e diagênese. Os caulins do tipo intemperizados são formados devido à ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis, enquanto que os caulins do tipo hidrotermais são formados devido à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta e os caulins do tipo diagênese são formados pela alteração do feldspato que ocorre durante a sedimentação. Podem ser encontrados depósitos de caulins primários em Cornwall, na Inglaterra e no Brasil pode ser encontrado em São Paulo e Minas Gerais

(BRISTOW, 1969) (MURRAY, 1991) (SABEDOT, 1997) (MONTES, MELFI, *et al.*, 2002).

- **Caulim Secundário**

A formação dos caulins secundários ocorre pela deposição de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos, e são formados por meio de três processos erosão, transporte e deposição. Os caulins secundários podem ser encontrados na Geórgia, nos Estados Unidos no oeste da Alemanha e na Espanha em Guadalajara e no Brasil pode ser encontrado no Amapá no Rio Jarí e no Pará no Rio Capim (MURRAY, 1993) (MURRAY, 1980) (SABEDOT, 1997).

3.6 O caulim brasileiro

Os principais depósitos de caulim secundário encontrados no Brasil estão nos estados do Amazonas, Pará e Amapá e destacam-se por possuírem grandes reservas com excelentes propriedades físico-químicas, enquanto que nos demais estados brasileiros predomina o caulim do tipo primário com destaque para os estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná (LUZ, CAMPOS, *et al.*, 2005).

Segundo Murray (1993) o caulim encontrado no Brasil é de boa qualidade possui pequeno tamanho de partículas com estrutura pseudo-hexagonal com cristais pequenos empilhados na forma de booklets. Entre os caulins brasileiros de destaque estão os caulins provenientes do Rio Jarí e do Rio Capim, pois apresentam baixa quantidade de minerais acessórios e possuem granulometria fina (SENA e MÁRTIRES, 2007) (GRIM, 1968) (MOORE e JR, 1997) (LUZ, CAMPOS e CARVALHO, 1995).

O Rio Jarí está localizado no estado do Amapá ao norte do Brasil e apresenta um grande depósito de caulim sedimentar, é uma área de desgaste intenso com muita chuva e temperaturas altas, sendo cercada pela floresta que fornece ácidos orgânicos que intensifica a laterização perto da superfície do solo. Nesta região o caulim apresenta como argilomineral dominante a caulinita com traços de esmectita

e ilita e uma pequena porcentagem de quartzo (MURRAY, 1993) (PRUETT e WEBB, 1993).

O depósito de caulim do Rio Capim também é do tipo sedimentar e fica localizado na região norte ao sul de Belém. É um caulim de alta qualidade e é muito similar ao caulim encontrado na Geórgia nos Estados Unidos (MURRAY, 1993) (ALVES, 2001) (CARNEIRO, SCHELLER, *et al.*, 2003) (PRUETT e WEBB, 1993). Nesta região o caulim apresenta granulometria fina e relativamente grossa, quando apresenta granulometria relativamente grossa e apresenta boa cristalização é conhecido como caulim soft, quando apresenta granulometria fina é conhecido como caulim duro, flint ou semi-flint, não apresenta quantidades significativas de ferro (CARNEIRO, SCHELLER, *et al.*, 2003) (KOTSCHOUBEY e A.L.S. DUARTE, 1999) (MAIA, SALDANHA, *et al.*, 2007).

3.7 Reservas de Caulim no mundo

Segundo o Instituto brasileiro de Mineração (IBRAM) os países que concentraram as maiores reservas de caulim são Estados Unidos com 53%, Brasil com 28%, Ucrânia com 7% e Índia com 7%, de um total estimado em aproximadamente 15 bilhões de toneladas.

O Brasil não tem mercado interno suficiente para consumir e transformar o caulim extraído em produtos, por essa razão o mercado externo é o principal consumidor do caulim brasileiro e a principal aplicação do caulim brasileiro é na indústria de papel. No ano de 2012 o Brasil exportou 2,1 milhões de toneladas, que representa uma diminuição em relação ao ano de 2011, sendo que os países que mais importam o caulim brasileiro beneficiado são: a Bélgica com 32%, Estados Unidos com 23%, Canadá com 15%, Finlândia com 12% e Itália com 6%, e os países que mais importam produtos manufaturados a base de caulim brasileiro são: o Paraguai com 26%, Argentina com 20%, Bolívia com 9%, Estados Unidos com 9% e Angola com 8%, segundo dados apresentados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (CNPM 2013).

Como produtor de caulim o Brasil ocupa o quinto lugar, com cerca de 6,4% da produção mundial isso no ano de 2012, e é o único país que disponibiliza aos mercados tanto interno quanto externo grandes quantidades do minério beneficiado. (DNPM) A Tabela 2 apresenta os países que mais produzem caulim.

Tabela 2: Principais produtores mundiais de caulim nos anos de 2011 e 2012.

Países	Produção 10 ³ (t)		
	2011	2012	%
Estados Unidos	5770	5900	17,4
Uzbequistão	5500	5500	16,2
Alemanha	4900	4500	13,2
República Tcheca	3610	3600	10,6
Brasil	1927	2189	6,4
Reino Unido	900	900	2,6
Turquia	700	1000	2,9
Itália	640	640	1,9
Espanha	49	50	0,1
México	120	120	0,4
Outros Países	8410	8300	24,4
TOTAL	33623	3400	100,0

Tabela adaptada do Sumário Mineral brasileiro do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

As empresas que mais produzem caulim no Brasil são: Imerys Rio Capim Caulim AS com 52%, Caulim da Amazônia AS (CADAM/Vale) com 24%, Pará Pigmentos A/S (PPSA/Imerys) com 19% e outras com 5%. A prioridade destas empresas é abastecer o mercado externo. (IBRAM, 2012)

No mercado interno as principais aplicações do caulim brasileiro são para a fabricação de cimento e na indústria de cerâmica branca. (SOEIRO, 2014)

3.8 Estrutura cristalina da Caulinita

Brindley e Newman descreveram a estrutura cristalina da caulinita como sendo formada por camadas, e cada camada é formada por uma folha de tetraedros contendo geralmente cátions silício no centro dos tetraedros, ligada a uma folha de octaedros contendo geralmente cátions alumínio no centro dos octaedros

(BERGAYA, 2006) (UTRACKI, 2004) (BRINDLEY e BROWN, 1980) (NEWMAN, 1987).

As folhas contendo alumínio são denominadas octaédricas, e são formadas por duas folhas de átomos de oxigênio e hidroxila, no qual o Al^{3+} está centralizado nas posições octaédricas de forma eqüidistantes de seis oxigênios ou hidroxilas (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003) (MOTTA, ZANARDO, *et al.*, 2004) (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007) A Figura 1 representa esquematicamente uma folha octaédrica.

Figura 1: Representa esquematicamente as folhas octaédricas; Adaptada (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)

As folhas de silício são denominadas de tetraédricas, e são formadas por tetraedros de silício, que estão eqüidistantes de quatro átomos de oxigênio ou hidroxila (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003) (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007) (MOTTA, ZANARDO, *et al.*, 2004). A Figura 2 representa esquematicamente uma folha tetraédrica.

Figura 2: Representa esquematicamente as folhas tetraédricas; Adaptada da (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)

Entre as folhas tetraédricas e octaédricas ocorre o compartilhamento dos átomos de oxigênio, essas folhas estão ligadas por ligações fortes. (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003) (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007) (MOTTA, ZANARDO, *et al.*, 2004). A Figura 3 apresenta um esquema do compartilhamento dos átomos de oxigênio entre as folhas tetraédricas e octaédricas.

Figura 3: Representa esquematicamente o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas (argilomineral 1:1); (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)

Tanto as folhas tetraédricas como as folhas octaédricas estão ligadas na forma de folhas hexagonais, formando uma folha de composição $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (SANTOS, 1975).

O empilhamento das folhas tetraédricas e octaédricas formam as camadas do tipo 1:1 que estão ligadas por forças de Van der Waals, a distância entre uma camada e a superfície da camada seguinte é conhecida como espaçamento basal (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003) (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007) (MOTTA, ZANARDO, *et al.*, 2004). A Figura 4 apresenta a representação esquemática da estrutura da caulinita.

Figura 4: Representação esquemática da estrutura da caulinita (argilomineral 1:1). (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007)

Na estrutura da Caulinita os oxigênios do plano que une as bases dos tetraedros encontram-se em frente às hidroxilas dos octaedros, gerando uma estrutura fortemente polar (SANTOS, 1975). Como resultado disso na caulinita existe ligações do tipo pontes de hidrogênio, e por isso são chamados de “não expansivos”. Os argilominerais não expansivos como a caulinita apresentam somente superfície de exposição externa (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007). A Figura 5 apresenta a superfície de exposição externa do argilomineral da caulinita.

Figura 5: Representação esquemática da superfície de exposição da caulinita (argilomineral 1:1).

A caulinita apresenta estrutura eletricamente quase neutra, pois os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas o que neutraliza as cargas residuais dos silicatos (SANTOS, 1975) (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003).

Nos eixos cristalográficos *a* e *b* as folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas e se empilham umas sobre as outras na direção do eixo *c*. Existem dois tipos de formação da caulinita: a caulinita “bem cristalizada” e a caulinita “mal cristalizada”. Para que a caulinita seja considerada “bem cristalizada” deve apresentar ordem no eixo *b*, ou seja, no eixo *b* apresenta um empilhamento regular das folhas unitárias, porém esse tipo de estrutura não é muito comum, já para a caulinita dita “mal cristalizada” apresenta desordem no eixo *b*, ou seja, ocorre o deslocamento ao acaso das camadas paralelas ao eixo *b*. (SANTOS, 1975)

3.9 Capacidade de troca catiônica

Segundo Sousa Santos (1975) as argilas possuem uma capacidade de troca catiônica, que ocorre quando a argila está presente em suspensões aquosas, onde os íons da superfície entre as camadas e dentro do seu retículo cristalino podem ser

trocados por outros íons que estão em solução, e a quantidade total desses cátions trocáveis na argila é conhecida como capacidade de troca catiônica, que é expressa em milequivalentes por cem gramas de argila seca.

Na caulinita a CTC ocorre devido à quebra de ligações o que resulta em cátions trocáveis nas arestas das camadas (SANTOS, 1975) (GRIM, 1968) (BAILEY, 1980) Com a troca dos cátions surgem cargas negativas na superfície da argila, nas folhas tetraédrica ocorre à substituição de Si^{4+} pelo Al^{3+} ou Fe^{3+} e nas folhas octaédricas ocorre à substituição do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou Fe^{2+} , essas substituições gera uma deficiência de cargas positivas, pois elas são absorvidas pela superfície da argila e nas bordas ocorre a formação de cátions e ânions devido à interrupção na estrutura cristalina ao longo de espaçamento basal (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

Segundo Van Olphen (1977) a principal fonte de troca catiônica em uma argila é a substituição isomórfica, a caulinita apresenta camadas do tipo 1:1 e por essa razão possui baixa substituição isomórfica o que contribui para uma baixa CTC, na faixa de 3 á 15 mEq/100 g de argila. (GRIM, 1968)

3.10 Quantificação do Teor de Matéria Orgânica

A matéria orgânica traz muitos benefícios ao solo, pois melhora suas propriedades químicas, físicas e biológicas, pode ser definida como organismos vivos, resíduos de plantas e animais bem ou mal decompostos, que variam consideravelmente em estabilidade, susceptibilidade ou estágio de alteração. Em solos argilosos tropicais a matéria orgânica é essencial para a manutenção da saúde dos ecossistemas do qual fazem parte, pois possui função importante como: a geração de cargas elétricas negativas, disponibilização de nutrientes e a agregação do solo além de ser a principal reserva de carbono do solo. (MAGDOFF, 1992) (OADES, 1996)

O carbono orgânico (CO) apresenta cerca de 58% de predominância na constituição da matéria orgânica, sendo assim é quantitativamente o maior componente na matéria orgânica, por essa razão a determinação do carbono

orgânico total é utilizada para estimar quantitativamente a fração orgânica do solo (D.W. NELSON, 1996)

O teor de matéria orgânica do solo é o resultado do equilíbrio entre a adição e a decomposição do material orgânico, com forte influência dos componentes bióticos do sistema (LAL, 2004) (ARAUJO, GOEDERT e LACERDA, 2007) (PULROLNIK, BARROS, *et al.*, 2009).

O carbono do solo pode se apresentar na forma orgânica como: polissacarídeos, ácidos graxos, aminoácidos, polifenóis e na forma inorgânica como: carbonatos, bicarbonato e dióxido de carbono.

A matéria orgânica desempenha papel importante na capacidade de troca catiônica das argilas e existem diversos métodos para determinar o Teor de Matéria Orgânica, um método muito utilizado nos laboratórios brasileiros é o Walkley-Black, pois, apresenta boa exatidão e fácil realização, além de não ser necessário uso de equipamentos especializados. Através deste método ocorre a oxidação da matéria orgânica por íons dicromato em meio fortemente ácido, e a redução dos íons Cr^{3+} ocorre pela titulação com sulfato ferroso (SILVA, 1999).

A reação ocorre da seguinte forma: deve-se considerar o dicromato reduzido, equivalente ao CO presente na argila, em seguida o dicromato é titulado com íons Fe^{2+} provenientes do sulfato ferroso. A reação ocorre de acordo com a equação 1:

Para a determinação do CO é feita a diferença entre a quantidade de Fe^{2+} obtida pela titulação com sulfato de ferro e o Cr^{6+} que foi adicionado em excesso que restou após a oxidação do carbono da amostra, assumindo que todo o carbono está no estado de oxidação zero, segundo a equação 2.

Assim é obtido o valor do CO e a partir dele é possível quantificar a matéria orgânica (MO) do solo, lembrando que é assumindo que a matéria orgânica do solo

possuí 58% de carbono em relação a sua massa total. (GATTO, BARROS, *et al.*, 2009)

Outro método também usado nos laboratórios brasileiros é o método gravimétrico, que através da queima ocorre a perda de carbono, porém esse método apresenta problemas, pois a alta temperatura pode provocar perdas de água estrutural e de compostos inorgânicos causando a superestimação do carbono orgânico do solo. As temperaturas mais estudadas variam de 375°C a 1000 °C. (DAVIES, 1974)

3.11 Principais características tecnológicas do caulim

Devido as suas características tecnológicas o caulim apresenta um grande campo de aplicações industriais, podemos destacar as seguintes características (MURRAY, 1986) (LUZ, CAMPOS, *et al.*, 2005):

- Quimicamente inerte na faixa de pH entre 3 e 9;
- Possui coloração branca ou quase branca, ou seja, alvura elevada;
- Apresenta maciez e pouca abrasividade;
- Tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento;
- Pode ser usado como reforço em aplicações de carga;
- Se dispersa facilmente;
- Possui baixa condutividade térmica e elétrica;
- Possui compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína);
- Apresenta um preço competitivo em relação aos materiais alternativos.

O caulim pode ser usado em cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos entre outros e em decorrência de suas características tecnológicas é uma importante matéria-prima para as seguintes indústrias:

- Indústria de papel (WILSON, 2004) (MURRAY e KOBEL, 2005);
- Indústria de cerâmica branca (MURRAY, 2000);
- Indústria de fibra de vidro (RUSSEL, 1991 *in* LUZ *et al.*, 2005);

- Indústria de plástico (LUZ, CAMPOS, *et al.*, 2005);
- Indústria de tintas (CARVALHO e ALMEIDA, 1997)
- Indústria de borracha (PRASADA, REID e MURRIA, 1991)
- Indústria de catalisadores para craqueamento de petróleo (LUZ, CAMPOS, *et al.*, 2005)
- Indústria de concreto de alto desempenho (LUZ, CAMPOS, *et al.*, 2005);
- Indústria de refratários (PRASADA, REID e MURRIA, 1991);
- Indústria Farmacêutica (BUNDY, MURRAY e HARVEY, 1993)

A Tabela 3 apresenta algumas das aplicações industriais do caulim e as correlaciona com a melhora nas propriedades. (Murry, 1993)

Tabela 3: Correlação entre a aplicação do caulim com a melhora nas propriedades.

Aplicação na Indústria	Propriedades Melhoradas
Cerâmica	Plasticidade,
Tintas	Coloração Branca e Inércia química.
Plástico	Superfície lisa, Estabilidade dimensional, reforço, durabilidade e fluidez melhorada.
Borracha	Força, resistência à abrasão e reforço.

Tabela 3: Feita a partir de dados retirados (MURRAY, 1993)

3.12 Organofilização de Caulins

Segundo Coelho *et al.* 2007 as argilas são submetidas ao processo de organofilização, pois o mesmo permite ampliar o campo de aplicação das argilas, gerando novos materiais. O principal método empregado atualmente para a modificação das argilas é a organofilização (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007) (JAREK, REIS, *et al.*, 2011) (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008) (PINNAVAIA e G.W.BEAL, 2001).

Uma argila organofílica contém moléculas orgânicas intercaladas entre suas camadas estruturais, essa inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra a expansão entre os planos d(001) e diminui a energia superficial da argila mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ,

2008) (JAREK, REIS, *et al.*, 2011) (SILVA e FERREIRA, 2008) (METH e MAURICIO, 2011) (JOSÉ, PINTO, *et al.*, 2002).

Para realizar a organofilização das argilas esmectíticas onde a modificação química ocorre na superfície da argila é utilizada a técnica de troca de íons, que consiste em dispersar a argila em uma determinada quantidade de água, para que ocorra um alto grau de delaminação das partículas, isso é feito para que o empilhamento das partículas na argila seja desfeito, pois dessa forma facilita a introdução dos compostos orgânicos, em seguida um sal quaternário de amônio é adicionado sob agitação por um determinado período de tempo, isso é feito para que a parte catiônica das moléculas de sal quaternário de amônio ocupem os sítios onde antigamente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se intercalem entre as camadas do argilomineral, dessa maneira pode ser observado um aumento no espaço basal d_{001} , sendo que esta distância vai variar de acordo com o tamanho da molécula orgânica e com o grau de inclinação que a mesma tem em relação ao plano ab do argilomineral. E para finalizar a argila deve ser lavada para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrada, seca em estufa para em seguida desaglomerar o material. (DÍAZ, 1999) (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008) (SILVA e FERREIRA, 2008)

Porém na caulinita não são todos os compostos que intercalam diretamente sendo assim necessário introduzir um processo de deslocamento, onde será intercalado um composto inorgânico para posteriormente ser deslocado pelo composto orgânico. (KOMORI, SUGAHARA, *et al.*, 1999)

O carbonato de sódio tem sido muito empregado como agente de deslocamento nas argilas esmectíticas, devido ao Na^+ ser monovalente o que facilita a troca, pois a ligação entre esse cátion e a argila é fraca e com a introdução do sal quaternário de amônio ocorre facilmente a substituição, sendo que essa troca é limitada pela capacidade de troca catiônica da argila (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008) (SILVA e FERREIRA, 2008) (DÍAZ, 1999) (REDDING, BURNS, *et al.*, 2002).

Como estudado por Coelho *et al.* 2007 a modificação superficial da caulinita depende da interação dipolo/dipolo ou de ligações de hidrogênio e das dimensões

da molécula de sal a ser utilizada. A caulinita possui estrutura cristalina lamelar eletricamente neutra o que permite a intercalação de moléculas orgânicas, no caso a caulinita possui camadas assimétricas eletricamente neutras com ânions OH^- de um lado e O^{2-} do outro lado das camadas 1:1 o que confere um caráter hidrofílico, já a polaridade da camada é devido aos grupos OH permitindo assim a intercalação de moléculas orgânicas polares através da interação dipolo/dipolo ou ligações de hidrogênio, essa interação entre as moléculas permite um aumento no espaçamento basal da caulinita.

Segundo estudo realizado por Weiss *et al.* 1966 e Lagaly 1984 são apresentados a seguir alguns compostos capazes de intercalar com a estrutura da caulinita:

- Compostos que são capazes de formar fortes ligações de hidrogênio com as camadas de silicato, pois apresentam sítios doadores e receptores para ligações com hidrogênio, como por exemplo: ureia, tioureia, formamida, acetamida, cloroacetamida, hidrazina, hidroxilamina, entre outros.
- Compostos capazes de formar fortes ligações do tipo dipolo com as camadas de silicato da caulinita, como por exemplo, dimetilsulfóxido (DMSO).
- Sais alcalinos de ácidos carboxílicos de cadeia curta (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+), por exemplo ácido acético e propiônico.

3.13 Estrutura apresentada pelas argilas organofílicas.

Diferentes arranjos são possíveis de serem obtidos para as argilas organofílicas, pois depende apenas da densidade de carga da argila e do íon surfactante utilizado. O tipo de arranjo formado é importante, pois, determina o tamanho do espaçamento interlamelar, a eficiência com que o cátion presente na argila será trocado com cátion do sal quaternário e do sal quaternário utilizado no processo (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

Podem ser formados quatro tipos de arranjos entre as camadas da argila, que são chamados de monocamada, bicamada, pseudo-tricamada e estrutura tipo parafina (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007) (PAIVA, MORALES e

VALENZUELA-DÍAZ, 2008). A Figura 6 apresenta desenhos dos diferentes tipos de arranjos que podem ser encontrados nas argilas esmectíticas organofilizadas com sais quaternários de amônio.

Figura 6: Tipos de arranjos encontrados nas argilas organofilizadas. (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008)

Bergaya *et al.* 2006 observou que nas monocamadas são encontrados os íons alquilamônio pequenos, enquanto que os grandes são encontrados nas bicamadas, para o arranjo pseudo-tricamada são observados quando a argila apresenta grande quantidade de carga estrutural e/ou com o surfactante de cadeia longa, já a estrutura tipo parafina ocorre se todas as cadeias carbônicas estiverem em conformação do tipo trans e se as cadeias possuírem dobras aleatórias, ou seja, conformação do tipo gauche, pois esta permite melhor empacotamento das moléculas do surfactante.

3.14 Aplicações das argilas organofílicas.

As argilas organofílicas apresentam diversas aplicações na área tecnológica, entre elas podemos citar algumas de suas aplicações (VALENZUELA-DÍAZ, 1994) (JOSÉ, PINTO, *et al.*, 2002) (LABA, 1993) (PINTO, 2001) (VIANA, 2001) (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008) (FRANCA e BUCHLER, 1998).

- Tintas,
- Adesivos,
- Agentes de controle reológicos,
- Massa de moldagem,
- Vernizes refratários,
- Agroquímicos,

- Detergentes,
- Fármacos e cosméticos,
- Componentes tixotrópicos em fluidos a base de óleo para a perfuração de poços de petróleo,
- Indústrias de fundição de metais,
- Lubrificantes e
- Catalisadores

3.15 Sais quaternários de amônio – Surfactante

Segundo Rosen (1989) os surfactantes apresentam dois grupos, um polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico, podem ser classificados em aniônico, catiônico, não – iônico e zwitteriônico (que possui grupos catiônicos e aniônicos).

O sal quaternário de amônio é um tipo de surfactante que pode ser produzido a partir da reação da amina com um haleto de alquila. Os sais quaternários de amônio em qualquer pH estão sempre carregados eletricamente e em sua estrutura apresentam quatro átomos ligados a um átomo de nitrogênio. (MORRISON e BOYD, 1992)

A adsorção dos sais quaternários na superfície de uma argila depende de 3 mecanismos: (ROSEN, 1989)

- Número de sítios carregados na superfície do sólido;
- Da natureza química do surfactante e
- Características da fase aquosa como o pH, a presença de eletrólitos e a temperatura

Outro fator importante na adsorção do sal quaternário na superfície da argila é o tipo de argila utilizada, o tipo de cátions de troca, a área superficial, a capacidade de troca catiônica, distribuição do tamanho de partículas e sua morfologia.

Para este trabalho o surfactante utilizado foi o sal quaternário Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio conhecido comercialmente por CTAC, este sal apresenta cátions não reativos, formados por uma cabeça polar e uma ou mais caudas ou

cadeias não funcionais. (DELBEM, VALERA, *et al.*, 2010). A Tabela 4 apresenta a fórmula do sal quaternário utilizado neste trabalho.

Tabela 4: Sal quaternário CTAC-50.

Sal quaternário de amônio.	Fórmula química	Nome comercial	Estrutura molecular
Cloreto de cetil trimetil amônio	$[(CH_3)_3RN^+]Cl^-$	CTAC-50

Tabela adaptada (DELBEM, VALERA, *et al.*, 2010)

Capítulo 4.

Materiais e Métodos

4. Materiais e Métodos.

4.1 Materiais argilosos

Neste trabalho foram utilizadas duas argilas caulíníticas, uma argila foi coletada na fazenda Novo Amanhecer que fica no município de Vitória da Conquista, região Sudoeste da Bahia. A extração da argila foi feita através da limpeza da vegetação e escavação superficial do terreno (cerca de 30 cm), a argila não foi submetida a nenhum tipo de beneficiamento, ou seja, foi recebida em seu estado bruto. A amostra de aproximadamente 5kg consiste de aglomerados com aproximadamente 10 a 15 cm de diâmetro e foi fornecida ao Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pérsio de Souza Santos (LPSS) pelo Eng. Ms. Orley Magalhães de Oliveira. Na Figura 7 está mostrando um mapa indicando a localização do município de Vitória da Conquista no Estado da Bahia.

Figura 7: Mapa da localização de Vitória da Conquista sudoeste da Bahia.

A outra argila é proveniente do estado de São Paulo da região de Mogi das Cruzes e é um caulim comercial. Com aproximadamente 15kg consiste de material na forma de pó, beneficiada previamente de forma industrial. A amostra pertence à coleção de argilas do Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pérsio de Souza Santos (LPSS). Na Figura 8 está mostrando um mapa indicando a localização do município de Mogi das Cruzes no Estado de São Paulo.

Figura 8: Mapa da localização de Mogi das Cruzes em São Paulo.

A Tabela 5 apresenta a denominação que cada uma das amostras recebeu:

Tabela 5: Denominação utilizada para as amostras de caulim estudadas neste trabalho.

Estado	Forma na qual foi recebida	Sigla
Bahia	Bruta	CAM 01
São Paulo	Beneficiada	CAM 02

Reagentes utilizados:

- Acetato de amônio (3M);
- Álcool etílico absoluto;
- Fenolftaleína;
- Água destilada;
- Hidróxido de sódio (NaOH) - solução aquosa 50%;
- Ácido bórico – solução aquosa a 4%;
- Ácido clorídrico (HCl) 0,1N;
- Hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$
- Dicromato de potássio 1N;
- Ácido sulfúrico 0,25 M;
- Difenilamina a 0,5 %;
- Ácido fosfórico a 95%;
- Sulfato ferroso 0,68 N;
- Gasolina comum;

- Querosene para uso doméstico;
- Ácido Acético;
- Octanol – 1;
- Ácool Propílico Normal;
- Álcool metílico;
- Lauril Éter Sulfato de Sódio;
- Óleo mineral grau cosmético;
- Óleo de Castanha grau cosmético;
- Óleo de Maracujá grau cosmético;
- Óleo de Pinho grau cosmético;
- Óleo de Mineral grau cosmético;
- Óleo de Mamona grau cosmético;
- Óleo de Mamona in natura;
- Óleo de Azeite de oliva comestível;
- Glicerina grau cosmético;
- Óleo de soja comestível;
- Sal quaternário: Cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC-50).

4.2 Metodologia

A Figura 9 abaixo apresenta um fluxograma da metodologia aplicada neste trabalho:

Figura 9: Fluxograma da metodologia aplicada.

A argila CAM 01 bruta foi desagregada em moinho e peneirada em peneira metálica de 200 mesh (abertura de 0,074 mm) para uniformizar a granulometria, a argila CAM 02 beneficiada foi recebida em pó e apenas peneirada em peneira metálica de 200 mesh (abertura de 0,074 mm) para uniformizar a granulometria, e todas as caracterizações físico-químicas foram realizadas nas argilas com essa granulometria.

4.3 Caracterização das argilas

No Laboratório de Matérias Não-Metálicas Pérsio de Souza Santos (LPSS) do Departamento de Metalurgia e Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), foram realizadas as seguintes caracterizações físico-químicas nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada:

4.3.1 Umidade Base Seca

O ensaio de umidade base seca e base úmida foi realizado para medir a porcentagem de perda de água das argilas e foram realizados de acordo com o seguinte procedimento: foram utilizados três vidros de relógio. Em cada um foram colocados aproximadamente 1,0 g de argila, foram então levados a estufa de 110°C, onde permaneceram por 24 horas e após este tempo foram retirados da estufa e pesados para verificar a perda de água. Para a realização dos cálculos foram usadas as seguintes fórmulas:

Cálculo da Umidade Base Seca (U_{seca}):

$$U_{seca}(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad Eq3$$

Onde:

P_u : é o Peso úmido.

P_s : é o Peso seco.

4.3.2 Teste de Inchamento de Foster

Este teste é realizado para verificar a capacidade de inchamento da argila em solventes (VALENZUELA-DÍAZ, 1994) (FOSTER, 1956). O procedimento utilizado para a determinação do teste de inchamento de Foster consiste na utilização de uma proveta graduada de 100 ml de volume, onde são adicionados 50 mL de líquido, no qual vai ser avaliado o inchamento, e 1,0 g da argila; a qual é adicionada em pequenas quantidades. O sistema é deixado em repouso por 24 horas. Após o tempo de repouso é anotado o volume do inchamento da argila em seguida o líquido é agitado manualmente através de uma haste de vidro e deixado novamente em repouso por mais 24 horas; passado esse tempo é anotado o volume de inchamento da argila.

4.3.3 Incorporação de solventes

O ensaio de incorporação de solventes é feito para determinar a quantidade de solvente que uma argila pode absorver. O procedimento utilizado para a realização deste ensaio consiste em medir a quantidade de solvente necessária para conformar manualmente uma esfera de argila com aproximadamente 1,0 cm de diâmetro até o ponto em que a superfície da esfera apresente-se homogênea e lisa, este é considerado o ponto de plasticidade, em seguida é adicionando mais solvente e a esfera é desmontada com o auxílio de uma espátula até o momento em que se observa a formação de uma película sobre a superfície da amostra, este é considerado o ponto de saturação.

4.3.4 Ensaio de adsorção de solventes

O teste de adsorção foi desenvolvido no Laboratório de Matérias Não Metálicas Pérsio de Souza Santos (LPSS), baseado nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99 e consiste em dobrar no formato de uma cesta uma tela de aço inox de malha ABNT 200 Mesh. A Figura 10 apresenta a cesta feita com a tela de aço inox.

Figura 10: Cesta feita de tela de aço inox de malha ABNT 200 Mesh

Essa cesta deve ser pesada e em seguida mergulhada em um determinado solvente por 15 minutos, após este tempo deve-se suspender a cesta e deixar escorrer o excesso de solvente e pesa-la novamente. Depois coloca-se 1,0g de amostra nessa e mergulha-se a mesma novamente no solvente. Essa montagem é mantida por mais 15 minutos, e após este tempo deve-se suspender novamente a cesta por 15 segundos para a retirada do excesso. Em seguida a cesta contendo a argila é pesada para a determinação da capacidade de adsorção da argila em g óleo/g de argila.

4.3.5 Capacidade de Troca Catiônica

A determinação da capacidade de troca catiônica foi realizada segundo o método do acetato de amônio, e o equipamento utilizado foi um Destilador de Nitrogênio Marconi e está apresentado na Figura 11 (BOTELHO, 2006).

Figura 11: Destilador de Nitrogênio Marconi.

Foto do equipamento no Laboratório de Matérias Não Metálicas Pêrsio de Souza Santos (LPSS)

Esta etapa da caracterização das argilas foi realizada com as amostras sem nenhum tratamento, ou seja, como recebidas e o seguinte procedimento foi seguido: em um erlenmeyer são adicionados 200 mL de solução de acetato de amônio 3M com pH 7,2 e colocado sobre agitador magnético. São pesados 5g de argila que são adicionadas aos poucos no erlenmeyer. A suspensão permanece sobre agitação por 12 horas, depois é deixada em repouso por 24 horas para a decantação total das partículas.

Após o período de repouso com toda a argila depositada no fundo do erlenmeyer a solução de acetato de amônio é removida para um béquer de 200 mL e descartada. O material decantado é recolhido de forma quantitativa para outro béquer de 200 ml e lavado com etanol absoluto para a remoção do excesso de acetato de amônio.

A suspensão de argila tratada com acetato de amônio é colocada em tubos de ensaio de 50 ml e centrifugada em Centrifuga Microprocessadora da marca Quimis modelo 0222TM100, por 15 minutos sobre velocidade de rotação de 3500 rpm, em seguida a solução é retirada e novamente lavada com etanol absoluto dentro do próprio tubo, este processo é repetido 3 vezes.

O decantado é colocado em um cadinho e levado a estufa para a secagem a uma temperatura de 60°C por 24 horas. Depois de retirado da estufa o decantado é desaglomerado manualmente.

Para a determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) são pesadas 1,5 g da argila e coloca-se no tubo de Kjeldahl que é acoplado no Destilador de Nitrogênio Marconi, acrescentado-se 50 mL de água destilada e 0,5 ml de fenolftaleína e uma quantidade mínima de Hidróxido de Sódio (NaOH) 50% é adicionada, apenas para dar a coloração básica, ou seja, tornar a solução rosada.

Em um erlenmeyer são colocados 50 mL de ácido Bórico com indicador misto, o equipamento é ligado e a água é transferida através da serpentina para o tubo de Kjeldahl e em seguida para o erlenmeyer contendo o ácido bórico, até o ponto de viragem, inicialmente a coloração do ácido bórico é rosa e à medida que o vapor é

transferido à solução vai tornando-se laranja. A Figura 12 mostra a solução de coloração laranja.

Figura 12: Solução de coloração laranja.

Com a destilação encerrada o erlenmeyer é levado para a titulação com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1N onde permanece até a solução voltar a coloração inicial, ou seja, voltar a coloração rosa e o volume de ácido utilizado é anotado.

A Capacidade de Troca Catiônica é determinada através da fórmula:

$$CTC = \frac{F_{\text{correção HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 100}{M_{\text{am}}} \quad \text{Eq 4}$$

Onde:

$F_{\text{correção HCl}}$: é o fator de correção do ácido clorídrico

V_{HCl} : é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação

M_{am} : é a massa da argila

4.3.6 Quantificação do Teor de Matéria Orgânica

A quantificação do teor de matéria orgânica foi realizada segundo a adaptação do método proposto por Walkley – Black segundo protocolo proposto pela Embrapa, que consiste em secar 1 g de argila, passado em peneira de 200 Mesh, por 48 horas em estufa de 60°C, pesar o material seco para verificar a perda de

umidade, depois colocar em um erlenmeyer 0,2000 g da argila seca e adicionar 20 mL de dicromato de potássio 1N e a seguir 40 mL de ácido sulfúrico concentrado, caso a solução apresente traços da cor verde, devem ser acrescentadas quantidades crescentes de solução de dicromato de potássio 1N: 20, 30, 40 ou 50 mL, até que a coloração da solução permaneça sem traços de verde, ou seja, a solução deve manter a coloração alaranjada. Em seguida a solução deve ser levada para agitação magnética por 1 minuto e deixada em repouso por 30 minutos. Após o repouso a solução deve ser diluída em volumes de 100, 150, 200 e 250 mL de acordo com a quantidade de dicromato de potássio 1N adicionado anteriormente. Depois retirar 50 mL da solução diluída, transferi-la para outro erlenmeyer e adicionar 150 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico a 95% e como indicador a difenilamina a 0,5% diluída em ácido sulfúrico. Para finalizar titula-se a solução com sulfato ferroso 0,25 N até viragem para a cor verde.

O cálculo para a determinação da matéria orgânica do solo é feita pela equação 5 e 6.

$$\%C = \frac{(mEq.g \text{ de } Cr_2O_7^{-2} - mEq.g \text{ de } Fe^{+2}) \times 0,003 \times \text{perda de umidade} \times fd}{\text{Peso da amostra}} \quad Eq 5$$

$$MO = C \times 1,724 \quad Eq 6$$

Onde:

mEq. g de $Cr_2O_7^{-2}$: Volume de dicromato pipetado ×
normalidade da solução de dicromato

mEq. g de Fe^{+2} : Volume de sulfato ferroso gasto na titulação ×
normalidade determinada pela prova em branco

Perda de umidade (%): Perda de umidade base seca

fd: Fator de diluição

MO: Teor de matéria orgânica no solo

4.3.7 Purificação das argilas

As argilas como recebidas foram submetidas a um processo de purificação desenvolvido pelo Laboratório de Matérias Não Metálicas Pêrsio de Souza Santos (LPSS) para a caracterização de seus argilominerais, minerais acessórios e impurezas. O método consiste em adicionar 30g de argila em 300 ml de água destilada, em seguida essa dispersão é levada ao agitador mecânico Hamilton Beach por 20 minutos, então a dispersão é transferida para um béquer, e deixada de repouso por 24 horas para que ocorra a separação das fases. Com as fases separadas ocorre a transferência quantitativa para diferentes béqueres. O material de cada béquer é lavado em Funil de Buchner com Kitassato e bomba a vácuo com 1500 ml de água destilada. Em seguida as amostras são colocadas em uma estufa a 60°C para secar, no mínimo por 24 horas.

4.3.8 Microscopia estereoscópica

Através da microscopia estereoscópica é possível observar a coloração e impurezas presentes nas argilas, como quartzo. A microscopia ótica foi realizada nas argilas em pó no aparelho da marca Zeiss STEMI – 2000 C. Para a microscopia estereoscópica foram pesados 0,2 g de argila e colocadas em um béquer com 10 ml de água destilada em seguida foram levadas para agitação magnética por 15 minutos. Depois a dispersão foi colocada sobre uma placa de vidro quadrada com 30 mm de lado e levada para secagem em estufa de 60°C por 24 horas, com a argila seca foi realizada a microscopia.

4.3.9 Ensaios Cerâmicos

Os ensaios cerâmicos foram realizados nas duas argilas para verificar como suas propriedades cerâmicas variam de acordo com diferentes temperaturas. O primeiro passo para a realização deste ensaio foi a confecção dos corpos de prova, foram pesados 260g de cada argila (SANTOS, 1975). Com as argilas pesadas foram feitos 48 corpos de prova cada um com aproximadamente 10 gramas, o molde utilizado possui dimensões de 60 X 20 mm², e a prensa hidráulica usada é da marca

Carver, modelo #3912 e a pressão aplicada nos corpos de prova foi de 200 kgf/cm². Depois foi medido o comprimento, a largura e a espessura de todos os corpos de prova utilizando um paquímetro digital e em seguida os corpos de prova foram levados para a estufa de secagem a 110°C e mantidos por 24 horas.

Ao serem retirados da estufa os corpos de prova foram separados em 4 grupos com seis corpos de prova cada e levados para serem queimados no forno. Para o primeiro grupo foi mantido na temperatura de 110°C e os outros três grupos foram queimados nas temperaturas de 850°C e 950°C respectivamente com as seguintes especificações: velocidade de aquecimento de 10°C/min com tempo de permanência de 30 min no patamar de queima. Após as queimas os corpos de prova foram novamente medidos e submetidos aos ensaios cerâmicos de perda ao fogo, retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e módulo de ruptura.

As formulas utilizadas para a determinação das propriedades cerâmicas são as seguintes:

Perda ao Fogo

$$PF(\%) = \frac{M_S - M_F}{M_S} \times 100 \quad Eq \ 7$$

Onde:

PF: Perda ao fogo

M_F: Massa final após a queima

M_S: Massa seca inicial

Retração Linear

$$RL(\%) = \frac{L_c - L_Q}{L_Q} \times 100 \quad Eq \ 8$$

Onde:

RL: Retração linear

L_c: Comprimento do corpo de prova úmido

L_Q: Comprimento do corpo de prova após a queima

Absorção de Água

$$AA(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100 \quad \text{Eq 9}$$

Onde:

AA: Absorção de água

M_U: Massa do corpo de prova úmido

M_S: Massa do corpo de prova seco

Porosidade Aparente

$$PA(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \times 100 \quad \text{Eq 10}$$

Onde:

PA: Porosidade aparente

M_I: Massa imersa em água

M_U: Massa do corpo de prova úmido

M_S: Massa do corpo de prova seco

Densidade Aparente

$$DA = \frac{M_S}{M_U - M_I} \quad \text{Eq 11}$$

Onde:

DA: Densidade aparente

M_I: Massa imersa em água

M_U: Massa do corpo de prova úmido

M_S: Massa do corpo de prova seco

Módulo de ruptura

$$MR = \frac{3PL}{2bh^2} \quad \text{Eq 12}$$

Onde:

MR: Módulo de ruptura

P: Carga em kgf atingida no momento da ruptura

L: distância em centímetros entre os apoios do corpo de prova (cutelos)

b: Largura em centímetros do corpo de prova

H: Altura em centímetros do corpo de prova

4.3.10 Reologia

Para medir a viscosidade Fann das argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada foi feita uma dispersão aquosa a 60% em massa e o hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ foi utilizado como defloculante. Foram feitas as seguintes adições de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$: 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,00 g, 1,25 g, 1,50 g, 1,75 g, 2,00 g, 2,25 g e 2,5 g de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

Com a dispersão aquosa pronta foi utilizado um agitador mecânico para facilitar a movimentação da argila que formou uma pasta, em seguida foi realizada a primeira adição de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ e medida a viscosidade no viscosímetro Fann se possível. Este procedimento foi repetido até a quantidade máxima de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

4.3.11 Análise Textural (BET)

A análise textural pelo método BET permite analisar: área específica, volume poroso e diâmetro poroso. (GREGG e SUMMER, 1982) A análise foi realizada em um analisador de partícula Micromeritics modelo ASAP 2010 através do método BET.

4.3.12 Difração de Raios X (DRX)

As argilas são submetidas à difração de raios X (DRX) para a identificação e determinação de sua estrutura cristalina, também é possível determinar o espaçamento basal dos argilominerais. (GOMES, 1988)

A curva de raios X foi obtida pelo método do pó, utilizando aparelho Philips, modelo X'Pert MPD, operando em radiação Cu Ka, em 40 kV e 40 mA, com uma velocidade de digitalização $2\theta / s = 0,020$ e passo de 1s.

4.3.13 Organofilização das argilas

Neste trabalho foi utilizada a técnica a úmido, que consiste dispersar em um agitador mecânico por 20 minutos 20 g da argila em 480 mL de água destilada, em seguida a dispersão é levada para o agitador Hamilton Beach, onde permanece em agitação por 5 minutos, depois é levada novamente para o agitador mecânico onde é adicionado o carbonato de sódio (Na_2CO_3) onde permanece por mais 20 minutos, por último é adicionado o sal quaternário e a dispersão permanece sobre agitação por mais 30 minutos. Para finalizar a argila deve ser lavada em uma bomba a vácuo para retirar o excesso de sal que não reagiu e colocada em uma estufa a 60° C para secar. A Tabela 6 apresenta a quantidade de sal usada para a organofilização das argilas CAM 01 e CAM 02 (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

Tabela 6: Quantidade de sal utilizada na organofilização.

Argila	Quantidade de sal quaternário
CAM 01	1 ml
CAM 02	1,5 ml

No laboratório de microscopia eletrônica de varredura do Instituto de Geociências da USP foram realizadas as seguintes caracterizações para as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada:

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

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite o estudo da morfologia dos cristais individuais e o estudo da superfície dos minerais argilosos. (GOMES, 1988) (SANTOS, 1975) A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no dispositivo 440 LEO, equipado com detector de estado Si (Li) sólido em

espectrometria de raios X de energia dispersiva, a amostra de argila foi revestida com ouro em EMITECH K550 revestido por crepitação.

4.3.15 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X determina a composição química dos óxidos presentes na argila (SILVA, 2008). A técnica de fluorescência de raios X é utilizada para a determinação dos elementos maiores. As amostras foram preparadas segundo Mori et al. (1999) e as medidas foram feitas utilizando-se um espectrômetro de raios X Philips PW2400 com ânodo de Rhódio. A precisão e exatidão da metodologia foram verificadas analisando-se os materiais de referência JB-1a e JG-1^a (MORRI, REEVES, *et al.*, 1999) (GOVINDARAJU, 1989).

Na central analítica no Instituto de Química da Universidade de São Paulo foram realizadas as seguintes caracterizações:

4.3.16 Análise química

A análise química foi realizada para os elementos menores: Arsênio (As), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn), para a verificação da quantidade dos contaminantes acima citados. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES Radial) da marca Spectro, modelo Arcos, com os seguintes comprimentos de onda As: 189,042 nm; Cu: 324,754 nm; Ni: 231,604 nm; Pb: 220,353 nm e Zn: 213,856 nm. De acordo com o método utilizado (com base no método EPA 3052), 1,0 g de amostra de argila foi misturado com 25 mL de uma mistura de HNO₃, HF e HCl em 250 mL proveta, e digerida a 100 ° C.

4.3.17 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar as bandas vibracionais das ligações presentes nas argilas (ULLMANN'S, 1986) (SOLOMONS e

FRYHLE, 2008). Os espectros de infravermelho foram obtidos no intervalo ou 400-4000 nm, utilizando disco KBr num espectrômetro Bomem, modelo MB-100.

4.3.18 Análise térmica (TG e DSC)

A análise térmica permite observar as transformações que ocorrem nas argilas durante a queima. (GOMES, 1988) A análise termogravimétrica (TG) foi realizada no equipamento ISI modelo ATAi 1500 e a análise calorímetro diferencial de varredura (DSC) foi realizada no equipamento TA instruments modelo DSC.Q10. Com os parâmetros de temperatura ambiente até 1000°C, taxa de aquecimento 10°C/min com N₂.

No Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (PMI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) foi realizada a análise de distribuição granulométrica.

4.3.19 Análise Granulométrica

A análise granulométrica é feita para medir o tamanho das partículas da argila e foi utilizado um analisador de partículas Malvern MSS Mastersizer (0,05 a 3500µm).

No Laboratório de Mecânica dos Solos – Prof. Milton Vargas do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica foi realizado a determinação do Limite de Atterberg (limites de liquidez, limites de plasticidade e índice de plasticidade).

4.3.20 Limite de Atterberg (limites de liquidez, limites de plasticidade e índice de plasticidade)

A plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. O ensaio foi realizado segundo as normas NBR 6458/84 e NBR 7180/84, para os índices de Atterberg.

No laboratório de microscopia eletrônica de varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das argilas purificadas e organofilizadas.

4.3.21 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das argilas purificadas e organofilizadas.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips XL30 EDAX.

Capítulo 5.
Resultados e Discussões
Argilas Brutas

5. Resultados e Discussões

5.1 Umidade das argilas

A determinação da umidade das argilas é realizada através da remoção da água por vaporização térmica. Para que a perda da umidade ocorra é necessária uma temperatura superior aquela da argila úmida, o que permite a geração do fluxo de calor possibilitando assim a vaporização da água. Para a realização deste ensaio foi utilizado a técnica tradicional, também conhecido como método direto (PUZZI, 1986). A Figura 13 apresenta os valores para a perda de umidade das argilas.

Figura 13: Gráfico dos valores para a perda de umidade das argilas.

A argila CAM 01 em seu estado bruto apresentou maior perda de água que a argila CAM 02 beneficiada. A perda de umidade apresentada pelas argilas é baixa, o que é benéfico para o processamento das mesmas, pois com baixos valores de perda de umidade não é necessário longos períodos de secagem das argilas.

5.2 Análise Química

A análise química foi realizada nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, foram analisados os níveis dos elementos tóxicos arsênio (As), níquel (Ni), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobre (Cu). As Figuras 14 e 15 apresentam os resultados obtidos.

Figura 14: Gráfico da análise química dos elementos tóxicos para a argila CAM 01 bruta.

Figura 15: Gráfico da análise química dos elementos tóxicos para a argila CAM 02 beneficiada.

A análise química dos elementos tóxicos analisados mostra que nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada esses elementos estão presentes em baixas quantidades e estão abaixo dos limites recomendados pela ANVISA para alimentos, como está mostrado na Figura 16, portanto as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada não oferecem risco a saúde.

Figura 16: Gráfico com os limites dos elementos tóxicos recomendados pela ANVISA para alimentos.

5.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizada através do método do acetato de amônio, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores obtidos para a CTC.

Amostra	Média CTC (mEq/100 g)
CAM 01	7,9
CAM 02	11,6

Tanto Grim (1968) como Souza Santos (1975) afirmam que as argilas cauliníticas apresentam valores de CTC na faixa de 3 á 15 meq/100g de argila, por tanto os valores obtidos para as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada estão dentro do esperado para este tipo de argila. Este resultado é consequência da baixa substituição isomórfica apresentada pelas argilas cauliníticas que é uma consequência de sua estrutura ser do tipo 1:1. A argila CAM 01 bruta apresenta menor valor de CTC que a argila CAM 02 beneficiada, isso pode ser devido à baixa quantidade de caulinita e a elevada quantidade de quartzo presentes na argila CAM

01 bruta, enquanto que a argila CAM 02 beneficiada apresenta elevada porcentagem de caulinita, como mostrado pela fluorescência de raios X (FRX).

5.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise da composição química semiquantitativa foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X, os resultados obtidos são em % de óxidos, normalizados a 100% e estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Análise da composição química da argila CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada (%).

Amostra	CAM 01 Bruta	CAM 02 Beneficiada
SiO ₂	85,62	45,27
Al ₂ O ₃	4,57	38,69
Fe ₂ O ₃	0,63	0,55
K ₂ O	0,07	0,83
MgO	0,03	<0.01
TiO ₂	0,327	0,033
CaO	0,15	0,05
MnO	0,009	0,019
Na ₂ O	0,06	0,08
P ₂ O ₅	0,008	0,352
PF	6,69	13,76

A argila CAM 01 bruta apresenta 18,74% de sílica livre, que é calculado pela razão da porcentagem de SiO₂/Al₂O₃. (SANTOS, 1975) Esse resultado é proveniente da elevada quantidade de quartzo presente, enquanto que apresenta baixa porcentagem de Al₂O₃ de 4,57 %, e alta porcentagem de SiO₂ de 85,62 % estes elementos fazem parte da formula estrutural da caulinita e estão muito distantes da composição teórica da caulinita que é 39,5% para o Al₂O₃ e 46,54% para o SiO₂.

Segundo Souza Santos (1975) os elementos Na₂O, MgO, K₂O, CaO e Fe₂O₃ são agentes fundentes e estão presentes em baixa quantidade na argila CAM 01 bruta, apresenta 0,63% de Fe₂O₃ que não influencia significativamente na coloração da argila, o TiO₂ e o P₂O₅ presentes na argila CAM 01 bruta não apresentam

influência significativa nas propriedades tecnológicas da argila, pois estão em baixa concentração.

A perda ao fogo desta argila é de 6,69 %, e este valor está distante do valor teórico para argilas cauliníticas que é de 13,96%. (Souza Santos, 1975)

A argila CAM 02 beneficiada apresenta 1,17% de sílica livre que é calculado pela razão da porcentagem de SiO_2/Al_2O_3 . (SANTOS, 1975) Esse resultado é proveniente da elevada porcentagem de Al_2O_3 de 38,69 %, e também da alta porcentagem de SiO_2 de 45,27%, esses dois elementos fazem parte da formula estrutural da caulinita e estão muito próximos da composição teórica da caulinita, 39,5% para o Al_2O_3 e 46,54% para o SiO_2 .

Segundo Santos (1975) os elementos Na_2O , MgO , K_2O , CaO e Fe_2O_3 são agentes fundentes, apresenta 0,55% de Fe_2O_3 que não influencia significativamente na coloração da argila, o TiO_2 e o P_2O_5 presentes na argila CAM 02 beneficiada não apresentam influência significativa nas propriedades tecnológicas da argila, pois estão em baixa concentração.

A perda ao fogo desta argila é de 13,76% e também está próximo do valor teórico para caulins de 13,96%. (Souza Santos, 1975)

A argila CAM 02 beneficiada está dentro do padrão estabelecido por Santos (1975) para argilas cauliníticas, a argila CAM 01 bruta apresenta uma porcentagem muito baixa de Al_2O_3 e uma elevada porcentagem de SiO_2 , este resultado é devido a argila ter sido retirada de uma camada muito próxima da superfície, futuros estudos serão realizado com esta argila, sendo ela, retirada de uma camada mais profunda.

Wilson (2004) realizou estudo de caulins provenientes de diferentes depósitos chineses e os resultados para a fluorescência de raios X da argila CAM 02 beneficiada estão dentro das faixas de porcentagens encontradas por ele, o mesmo ocorreu para o trabalho realizado por Paz *et. al* (2010) que estudou argilas cauliníticas provenientes da Amazônia.

Enquanto que a argila CAM 01 bruta não pode ser relacionada com nenhum outro trabalho, pois as quantidades de quartzo e caulinita estão completamente fora dos valores considerados ideais para argilas cauliníticas.

5.5 Difração de raios X

Na Figura 17 está a curva apresentada pela difração de raios X, obtida pelo método do pó, para a argila CAM 01 bruta.

Figura 17: Difração de raios X da argila CAM 01 bruta.

A argila CAM 01 bruta é formada pelo argilomineral caulinita (K) e pelo mineral acessório quartzo (Q). O pico característico para o argilomineral caulinita (K) está na distância interplanar $d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$, o pico característico para o mineral acessório quartzo (Q) está na distância interplanar $d_{001} = 4,05 \text{ \AA}$ e a argila CAM 01 bruta apresenta picos secundários em $d_{001} = 3,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,27 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,81 \text{ \AA}$.

Hildebrando *et. al* (2012) em seu estudo sobre síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim, apresentou difratograma de raios X com o pico da caulinita na mesma posição que o apresentado pela argila CAM 01 bruta.

Na Figura 18 está a curva apresentada pela difração de raios X, obtida pelo método do pó, para a argila CAM 02 beneficiada.

Figura 18: Difração de raios X da argila CAM 02 beneficiada.

A argila CAM 02 beneficiada é formada pelo argilomineral caulinita (K) e pelos minerais acessórios mica (M) e quartzo (Q), este último presente em pequena quantidade, pois esta argila foi beneficiada na indústria para retirada do excesso de quartzo e outras impurezas, em seu estado bruto a argila CAM 02 apresenta 60% de quartzo em sua composição.

O pico característico para o argilomineral caulinita (K) está na distância interplanar $d_{001} = 7,09 \text{ \AA}$, e picos secundários nas distâncias interplanares $d_{001} = 4,33 \text{ \AA}$; $d_{001} = 4,16 \text{ \AA}$; $d_{001} = 3,84 \text{ \AA}$; $d_{001} = 3,56 \text{ \AA}$; $d_{001} = 2,38 \text{ \AA}$; $d_{001} = 1,99 \text{ \AA}$; $d_{001} = 1,93 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,84 \text{ \AA}$.

Para o mineral acessório mica (M) o pico característico está na distância interplanar $d_{001} = 9,94 \text{ \AA}$ com picos secundários em $d_{001} = 4,97 \text{ \AA}$; $d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$; $d_{001} = 2,56 \text{ \AA}$; $d_{001} = 2,49 \text{ \AA}$; $d_{001} = 2,38 \text{ \AA}$; $d_{001} = 2,29 \text{ \AA}$; $d_{001} = 1,99 \text{ \AA}$; $d_{001} = 1,58 \text{ \AA}$; $d_{001} = 1,54 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,48 \text{ \AA}$, enquanto que para o quartzo (Q) apresenta picos nas distâncias interplanares $d_{001} = 3,32 \text{ \AA}$; $d_{001} = 1,33 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,30 \text{ \AA}$.

Souza *et. al* (2013) em seu estudo sobre adição de rocha sedimentar às argilas caulínicas: influência no processo de sinterização, apresentou para a argila caulínica estudada um difratograma de raios X semelhante ao obtido para a argila CAM 02 beneficiada.

A Tabela 9 apresenta os resultados referentes aos argilominerais encontrados na argila CAM 01 bruta e suas distâncias interplanares.

Tabela 9: Argilominerais presentes na argila CAM 01 bruta e seus espaçamentos basais.

Argila	Argilominerais presentes	d_{001}
CAM 01 Bruta	1- Caulinita (K) - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.	$d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$
	2- Quartzo (Q) - SiO_2 .	$d_{001} = 4,05 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,27 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,81 \text{ \AA}$

A Tabela 10 apresenta os resultados referentes aos argilominerais encontrados na argila CAM 02 beneficiada e suas distâncias interplanares.

Tabela 10: Argilominerais presentes na argila CAM 02 beneficiada e seus espaçamentos basais.

Argila	Argilominerais presentes	d ₀₀₁
CAM 02 Beneficiada	1- Caulinita (K) - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.	d ₀₀₁ = 7,09 Å, d ₀₀₁ = 4,33 Å, d ₀₀₁ = 4,16 Å, d ₀₀₁ = 3,84 Å, d ₀₀₁ = 3,56 Å, d ₀₀₁ = 2,38 Å, d ₀₀₁ = 1,99 Å, d ₀₀₁ = 1,93 Å, d ₀₀₁ = 1,84 Å
	2- Mica (M) – $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$.	d ₀₀₁ = 9,94 Å, d ₀₀₁ = 4,97 Å, d ₀₀₁ = 4,45 Å, d ₀₀₁ = 2,56 Å, d ₀₀₁ = 2,49 Å, d ₀₀₁ = 2,38 Å, d ₀₀₁ = 2,29 Å, d ₀₀₁ = 1,99 Å, d ₀₀₁ = 1,58 Å, d ₀₀₁ = 1,54 Å, d ₀₀₁ = 1,48 Å
	3- Quartzo (Q) - SiO_2 .	d ₀₀₁ = 3,32 Å, d ₀₀₁ = 1,33 Å, d ₀₀₁ = 1,30 Å

Em resumo as difrações de raios X confirmam que as duas argilas são pertencentes ao grupo das argilas cauliníticas, a CAM 01 bruta apresenta como mineral acessório o quartzo enquanto que a argila CAM 02 beneficiada apresenta mica como principal mineral acessório e quartzo. As argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada apresenta difratograma de raios X dentro do padrão de argilas estudado por Souza Santos (1975) em seus trabalhos.

5.6 Microscopia estereoscópica

A microscopia estereoscópica foi realizada nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, com o objetivo de caracterizar as impurezas.

As Figuras 19 e 20 apresentam a microscopia da argila CAM 01 bruta não peneirada e podem ser observados aglomerados de caulinita, grãos de coloração alaranjada que provavelmente são devido à presença de ferro e cristais de quartzo. A argila apresenta coloração branca, com grãos opacos e com tamanhos variados.

Figura 19: Argila CAM 01 bruta não peneirada com 25X.

Figura 20: Argila CAM 01 bruta não peneirada com indicação do argilomineral e das impurezas com 25X.

As Figuras 21 e 22 mostram a microscopia da argila CAM 01 bruta peneirada em peneira de 200 mesh e apresentou os mesmos elementos que a argila não peneirada porem com menor quantidade de impurezas.

Figura 1: Argila CAM 01 bruta peneirada 200 Mesh com 100X.

Figura 2: Argila CAM 01 bruta peneirada 200 Mesh com indicação do argilomineral e das impurezas com 100X.

Como foi mostrada pela difração de raios X (DRX) a argila CAM 01 bruta possui quartzo e a fluorescência de raios X (FRX) indicou a presença de ferro e de grande quantidade de quartzo, elementos que podem ser observados nas microscopias apresentadas.

Foram selecionadas algumas impurezas como: cristal de quartzo, grão pigmentado de ferro e um aglomerado de caulinita, que foram retirados da parte retida da argila CAM 01 bruta na peneira de 200 mesh, estes elementos estão apresentados nas Figuras 23, 24 e 25.

Figura 3: Cristal de quartzo.

Figura 4: Grão pigmentado de ferro.

Figura 5: Aglomerado de caulinita.

As Figuras 26 e 27 apresentam a microscopia da argila CAM 02 beneficiada peneirada em 200 Mesh e é possível observar aglomerados de caulinita, grãos de coloração alaranjada que provavelmente são devido à presença de ferro e mica (cristais brilhantes). A argila apresenta coloração branca, com grãos translúcidos com tamanhos variados.

Figura 6: Argila CAM 02 beneficiada peneirada 200 Mesh.

Figura 7: Argila CAM 02 beneficiada peneirada 200 Mesh com indicação do argilomineral e das impurezas com 100X.

A argila CAM 02 beneficiada apresenta de acordo com a difração de raios X (DRX) basicamente caulinita e mica e a fluorescência de raios X (FRX) indicou que a argila CAM 02 beneficiada é composta por 83,96% de óxidos presentes na caulinita e baixa quantidade dos outros elementos.

Na tese de doutorado de Corrêa (2006), a contribuição à gênese e caracterização tecnológica das argilas da região de Uberaba, Minas Gerais, apresentou microscopia estereoscópica de uma argila caulínica que contém os mesmos elementos encontrados nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, as microscopias apresentadas para a caulinita, mica e quartzo são semelhantes às microscopias apresentadas neste trabalho.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A caulinita apresenta variações de tamanho de grãos e de morfologia, que estão associadas ao grau de cristalinidade do mineral. A caulinita apresenta estrutura cristalina em placas hexagonais ou pseudo-hexagonais, o tipo de estrutura cristalina, ou seja, o tipo de morfologia dos argilominerais depende diretamente da força da ligação presente entre as camadas Si-Al no argilomineral, gerando assim o grau de ordem estrutural. (SANTOS, 1975)

Segundo Neaman *et. al* (2003) uma argila apresenta partículas lamelares que podem ser descritas por três unidades estruturais e pelo arranjo destas unidades no espaço, a primeira unidade é a camada ou partícula cristalina elementar, a segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares e a terceira é o aglomerado constituído por vários tactóides.

As micrografias da argila CAM 01 bruta são apresentadas nas Figuras 28 e 29 com aumento de 1000X e 1500X respectivamente.

Figura 8: Micrografia da argila CAM 01 bruta com aumento de 1000X.

Figura 29: Micrografia da argila CAM 01 bruta com aumento de 1500X.

As micrografias mostram que a argila CAM 01 bruta apresenta estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, além de aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos. Outra estrutura presente na argila CAM 01 bruta é a estrutura proveniente do quartzo. A argila CAM

01 bruta apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 μm a 120 μm .

As micrografias da argila CAM 02 beneficiada são apresentadas nas Figuras 30 e 31 com aumento de 5000X e 9000X respectivamente.

Figura 90: Micrografia da argila CAM 02 beneficiada com aumento de 5000X.

Figura 31: Micrografia da argila CAM 02 beneficiada com aumento de 9000X.

Nas micrografias da argila CAM 02 beneficiada é possível observar estruturas na forma de *booklets*, que são estruturas típicas para o argilomineral caulinita, esta estrutura é formada devido ao empilhamento de placas hexagonais espessas com fortes ligações entre as camadas Si-Al.

Segundo Sena (2007) a mica apresenta estrutura lamelar com placas hexagonais ou pseudo-hexagonais extremamente finas que podem se empilhar devido às forças secundárias existentes entre as camadas.

Nas micas o empilhamento das camadas forma uma estrutura semelhante ao *booklet* formado pela caulinita, porém apenas através da microscopia eletrônica de transmissão é possível diferenciar a estrutura da caulinita da estrutura da mica.

A argila CAM 02 beneficiada também apresenta estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, além de apresentar aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos, apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 4 μm a 24 μm .

De uma maneira geral, podemos observar nas micrografias da argila CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada a estrutura lamelar das camadas que formam as partículas elementares e o empilhamento destas partículas que formam os tactóides, não existe uma distribuição homogênea das partículas e apresentam aglomerados de partículas com perfil irregulares.

As duas argilas apresentam algumas diferenças nas morfologias que são: a estrutura referente ao quartzo presente na argila CAM 01 bruta, enquanto que na argila CAM 02 beneficiada apresenta o *booklet* e o empilhamento das micas.

Segundo estudos realizados por Maia *et. al* (2007), Xu *et. al* (2002), Frost *et. al* (2002), Jiang *et. al* (2009), Freire *et. al* (2009), Bertolino *et. al* (2012) e Souza Santos em seus trabalhos, as morfologias apresentadas pelas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada apresentam morfologias semelhantes as morfologias das argilas caulíníticas estudadas por eles.

5.8 Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS)

Na Figura 32 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 01 bruta.

Figura 32: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 bruta.

A argila CAM 01 bruta é composta basicamente por alumínio (Al) e silício (Si), elementos característicos em argilas compostas pelo argilomineral caulinita. As elevadas concentrações de silício (Si) e de oxigênio (O) estão associadas ao mineral acessório quartzo. A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) apresentada na Figura 32 foi realizada na microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 30 para a verificação se a estrutura apresenta composição coerente com o mineral acessório quartzo.

Na figura 33 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 02 beneficiada.

Figura 10: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 beneficiada.

A argila CAM 02 beneficiada também é composta basicamente por alumínio (Al) e silício (Si), elementos característicos em argilas cauliniticas e apresenta traços de potássio (K), titânio (Ti) e ferro (Fe).

Segundo diversos estudos realizados por Murray (1991) estes elementos são tipicamente encontrados em argilas.

O ouro (Au) presente nas duas amostras é proveniente do tratamento recebido nas argilas para a realização do ensaio e o carbono (C) é proveniente da fita onde a argila é colocada.

5.9 Espectroscopia na região do Infravermelho.

O espectro na região do infravermelho da argila CAM 01 bruta está apresentado na Figura 34:

Figura 34: Espectro na região do infravermelho da argila CAM 01 bruta.

A argila CAM 01 bruta apresenta bandas compreendidas entre 3699,48 – 3622,88 cm^{-1} que correspondem às vibrações de estiramento do grupo das hidroxilas (OH), as bandas em 1099 cm^{-1} , 691,94 cm^{-1} e 470,56 cm^{-1} são correspondentes à ligação Si – O, na faixa dos 914,52 cm^{-1} está a banda de deformação do Al – OH, a banda correspondente a ligação Si-O-Al está em 542,81 cm^{-1} e 1638,79 cm^{-1} é referente a banda da ligação OH da água.

A Tabela 11 apresenta a correspondência das bandas com os comprimentos de ondas e os grupos encontrados na argila CAM 01 bruta.

Tabela 11: Correspondência das absorções características de cada grupo.

Bandas	Comprimento de onda (cm⁻¹)	Grupos
1	3699,48	OH
2	3622,88	OH
3	3435,77	OH
4	1638,79	O - H (da água livre)
5	1099	Si - O
6	914,52	Al – OH
7	796,28	Si - O - Al
8	691,94	Si - O
9	542,81	Si - O - Al
10	470,56	Si - O

O espectro na região do infravermelho da argila CAM 02 beneficiada está apresentado na Figura 35:

Figura 35: Espectro na região do infravermelho da argila CAM 02 beneficiada.

A argila CAM 02 beneficiada apresenta bandas compreendidas entre 3696,15 - 3620,03 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento do grupo - OH, a ligação Si – O apresentam bandas em 1115,7, 1031,56, 1007,47, 697,71 e 467,48 cm⁻¹, na faixa dos 911,97 cm⁻¹ está a banda de deformação do Al – OH, em 790,21, 755,2, 538,97 e 535,46 cm⁻¹ correspondem a banda da ligação Si-O-Al.

A Tabela 12 apresenta a correspondência das bandas com os comprimentos de ondas e os grupos encontrados na argila CAM 02 beneficiada.

Tabela 12: Correspondência das absorções características de cada grupo.

Bandas	Comprimento de onda (cm⁻¹)	Grupos
1	3696,15	OH
2	3669,61	OH
3	3620,03	OH
4	1115,7	Si - O
5	1031,56	Si - O
6	1007,47	Si - O
7	911,97	Al - OH
8	790,21	Si - O - Al
9	755,2	Si - O - Al
10	697,71	Si - O
11	538,97	Si - O - Al
12	535,46	Si - O - Al
13	467,48	Si - O

As argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada apresentam espectros semelhantes, com pequenas diferenças nas posições das bandas, isso é devido às diferenças de composição e formação destas duas argilas, pois a CAM 01 é proveniente da Bahia enquanto que a CAM 02 é proveniente de São Paulo e também pelo fato da argila CAM 02 ter sido submetida ao processo de beneficiamento. Tanto a CAM 01 bruta como a CAM 02 beneficiada apresentaram hidroxilas (OH), ligações entre o silício e o oxigênio (Si – O), ligações entre silício, oxigênio e alumínio (Si – O – Al) e ligações de alumínio com a hidroxila (Al – OH), todas essas ligações são características em argilas cauliníticas.

Segundo Akolekar *et al.* (1997) a caulinita tem bandas bem definidas na região de 1400 á 400 cm⁻¹ e todas as bandas apresentadas pelas argila CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada estão dentro das faixas apresentadas em seu trabalho.

Para Xu *et al.* (2011) as bandas 542,81 e 470,56 são características do argilomineral caulinita, a argila CAM 01 bruta apresenta bandas para o argilomineral caulinita nestes valores.

Segundo Silva (2013) tanto a caulinita quanto a mica apresentam bandas características na região de 3600 cm^{-1} , e a argila CAM 02 beneficiada é composta por caulinita e mica e apresenta bandas nesta região.

5.10 Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster foi realizado nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada. As condições adotadas para determinar se ocorreu ou não o inchamento das argilas são as mesmas seguidas pelo Laboratório de Materiais Não Metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS) e estão apresentadas na Tabela 13:

Tabela 13: Condições adotadas para o inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não apresenta inchamento	$\geq 2\text{ ml/g}$
Baixo	3 a 5 ml/g
Médio	6 a 8 ml/g
Alto	$< 8\text{ ml/g}$

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para as argilas CAM 01 bruta sem agitação (S/A) e com agitação (C/A).

Tabela 14: Inchamento da argila CAM 01 bruta.

Solvente	S/A	C/A	Inchamento
Óleo de Castanha	1	1	Não apresenta
Óleo de Maracujá	1	2	Não apresenta
Óleo de Pinho	1	2	Não apresenta
Óleo de Natural	1	2	Não apresenta
Óleo de Mamona	1	2	Não apresenta
Óleo de Mamona in natura	1	2	Não apresenta
Óleo de Soja	1	2	Não apresenta
Óleo de Azeite de oliva	1	2	Não apresenta
Glicerina	1	1	Não apresenta
Água	1	1	Não apresenta
Gasolina	1	1	Não apresenta
Querosene	1	1	Não apresenta
Ácido Acético	1	1	Não apresenta
Octanol - 1	1	1	Não apresenta
Álcool Propílico Normal	1	1	Não apresenta
Álcool metílico	1	1	Não apresenta
Óleo mineral	1	5	Baixo

Os resultados mostram que a argila CAM 01 bruta apresentou valores de inchamento na faixa de 1 ml/g para todos os solventes sem agitação e após a agitação apresentou inchamento de 2 ml/g apenas para os óleos de maracujá, pinho, natural, mamona, mamona in natura, soja e azeite de oliva, esses valores obtidos segundo as condições adotadas são de que a argila não apresenta inchamento. Apenas para o óleo mineral a argila CAM 01 bruta apresentou inchamento de 5 ml/g após a agitação e esse valor é classificado como um inchamento baixo.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para as argilas CAM 02 beneficiada sem agitação (S/A) e com agitação (C/A).

Tabela 15: Inchamento da argila CAM 02 beneficiada.

Solvente	S/A	C/A	Inchamento
Óleo de Castanha	1	1	Não apresenta
Óleo de Maracujá	1	3	Baixo
Óleo de Pinho	1	3	Baixo
Óleo de Natural	1	1	Não apresenta
Óleo de Mamona	1	2	Não apresenta
Óleo de Mamona in natura	1	2	Não apresenta
Óleo de Soja	1	2	Não apresenta
Óleo de Azeite de oliva	1	2	Não apresenta
Glicerina	1	1	Não apresenta
Água	1	1	Não apresenta
Gasolina	1	1	Não apresenta
Querosene	1	1	Não apresenta
Ácido Acético	1	1	Não apresenta
Octanol - 1	1	1	Não apresenta
Álcool Propílico Normal	1	1	Não apresenta
Álcool metílico	1	1	Não apresenta
Óleo mineral	1	5	Baixo

O comportamento apresentado pela argila CAM 02 beneficiada foi semelhante ao apresentado pela argila CAM 01 bruta, em todos os solventes sem agitação a argila CAM 02 beneficiada não apresentou inchamento, pois todos os valores encontrados estão na faixa de 1 ml/g. Entre tanto após a agitação apenas para os óleos de maracujá e pinho a argila CAM 02 beneficiada apresentou baixo inchamento na faixa de 3 ml/g.

Para os óleos de mamona, mamona in natura, soja e azeite de oliva a argila CAM 02 beneficiada apresentou um inchamento na faixa de 2 ml/g, valor que não é considerado de inchamento. O comportamento observado para o óleo mineral foi igual ao apresentado pela argila CAM 01 bruta.

Para que ocorra o inchamento de uma argila, segundo Gomes (1988), depende da natureza da argila e de seus cátions de troca e do tipo de estrutura e propriedade do solvente.

As argilas CAM 01 e CAM 02 são argilas cauliníticas e por esta razão são classificadas como “não expansivas”, pois em sua estrutura os oxigênios do plano que une as bases dos tetraedros encontram-se em frente às hidroxilas dos octaedros, gerando uma estrutura fortemente polar com ligações do tipo pontes de hidrogênio, essa estrutura é classificada como do tipo 1:1 e como consequência as argilas cauliníticas apresentam baixa capacidade de troca catiônica, pois apresentam poucas substituições isomórficas e como resultado apresenta inchamento baixo ou não apresenta inchamento.

A argila CAM 01 bruta apresentou interação apenas com o óleo mineral, ou seja, devido ao tipo de estrutura e as propriedades deste solvente a argila CAM 01 bruta apresentou inchamento baixo.

O comportamento apresentado pela argila CAM 02 beneficiada foi semelhante ao apresentado pela argila CAM 01 bruta, exceto para o óleo de maracujá e pinho que ocorreu a interação da argila com a estrutura e propriedade desses solventes gerando assim um inchamento baixo.

5.11 Incorporação de solventes

O teste de incorporação de solventes foi realizado nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, este teste vem sendo desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Não Metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS).

A Figura 36 mostra o gráfico com os índices de incorporação de solventes para a argila CAM 01 bruta.

Figura 36: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 01 bruta.

A argila CAM 01 bruta apresentou maior incorporação no óleo de azeite de oliva (31,63 g de solvente/100 g de argila) e menor incorporação para o óleo de castanha (7,03 g de solvente/100 g de argila).

A Figura 37 mostra o gráfico com os índices de incorporação de solventes para a argila CAM 02 beneficiada.

Figura 37: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 02 beneficiada.

A argila CAM 02 beneficiada apresentou maior incorporação para o óleo de amêndoas doce (41,61 g de solvente/100 g de argila) e menor incorporação para o óleo natural (7,07 g de solvente/100 g de argila).

As argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada apresentaram índices de incorporação semelhantes para o óleo de castanha e óleo natural, 7,03 e 7,7 g de solvente/100 g de argila respectivamente.

A argila CAM 02 beneficiada apresenta capacidade de incorporação maior que a argila CAM 01 bruta.

5.12 Ensaio de adsorção

Os resultados para o ensaio de adsorção estão apresentados na Figura 38 para a argila CAM 01 bruta.

Figura 38: Gráfico do ensaio de adsorção para a argila CAM 01 bruta.

A argila CAM 01 bruta adsorveu mais glicerina (6,81 g de material adsorvido/g de material adsorvente) e menos óleo de mamona in natura (0,56 g de material adsorvido/g de material adsorvente) enquanto que para todos os outros solventes manteve valores próximos de adsorção.

Os resultados para o ensaio de adsorção estão apresentados na Figura 39 para a argila CAM 02 beneficiada.

Figura 39: Gráfico do Ensaio de adsorção para a argila CAM 02 beneficiada.

A argila CAM 02 beneficiada adsorveu mais para o óleo de mamona in natura (6,26 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) e menos para o láuril éter sulfato de sódio (1,46 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) enquanto que para todos os outros solventes manteve valores próximos de adsorção.

A argila CAM 02 beneficiada apresenta maior adsorção do que a argila CAM 01 bruta.

5.13 Ensaio cerâmicos

Os ensaios cerâmicos apresentados na Tabela 16 correspondem aos corpos de prova secos em estufa á temperatura de 110°C, para a argila CAM 01 bruta.

Tabela 16: Resultado dos ensaios cerâmicos amostra seca a 110°C.

Amostra seca á 110°C	Retração linear (%)	Módulo de ruptura (MPa)
CAM 01 - Bruta	0,03	0,05

Os resultados apresentados na Tabela 17 correspondem aos corpos de prova queimados á 850°C e 950°C, para a argila CAM 01 bruta.

Tabela 17: Resultados dos ensaios cerâmicos – amostra queimada (850°C e 950°C).

Temperatura de queima (°C)	Perda ao fogo (°C)	Retração linear (%)	Módulo de ruptura (MPa)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica aparente (g/cm ³)
850°C	7,12	0,05	2,29	34,97	40,77	1,97
950°C	11,59	0,12	0,75	38,21	43,75	2,04

Com o aumento da temperatura de queima ocorreu um aumento da porcentagem de perda ao fogo, o que sugere que ocorreu o consumo de compostos termicamente instáveis como matéria orgânica e perda por desidroxilação, gerando um aumento no número de poros, que ficou confirmado pelo aumento da porcentagem de absorção de água e da porosidade aparente que aumentaram com o aumento da temperatura de queima.

O aumento dos poros no material enfraquece a estrutura e por essa razão o módulo de ruptura diminui com o aumento da temperatura de queima.

A retração linear apresentada foi pequena, o que normalmente ocorre quando os materiais são queimados a temperaturas inferiores a 1000°C, pois neste caso ocorre a sinterização por via fase sólida além de a argila CAM 01 bruta possuir uma elevada quantidade de quartzo que também contribuiu para uma retração linear tão pequena e apresentou também pequena variação na massa específica aparente.

Os ensaios cerâmicos apresentados na Tabela 18 correspondem aos corpos de prova secos em estufa à temperatura de 110°C, para a argila CAM 02 beneficiada.

Tabela 18: Resultado dos ensaios cerâmicos amostra seca a 110°C.

Amostra seca á 110°C	Retração linear (%)	Módulo de ruptura (MPa)
CAM 02 - Beneficiada	6,25	7,55

Os resultados apresentados na Tabela 19 correspondem aos corpos de prova queimados á 850°C e 950°C, para a argila CAM 02 beneficiada.

Tabela 19: Resultados dos ensaios cerâmicos – amostra queimada (850°C e 950°C).

Temperatura de queima (°C)	Perda ao fogo (°C)	Retração linear (%)	Módulo de ruptura (MPa)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica aparente (g/cm ³)
850°C	2,31	6,22	43,29	40,26	36,51	2,48
950°C	2,40	6,16	48,72	22,68	36,43	2,53

Conforme o aumento da temperatura de queima ocorreu uma leve variação na porcentagem de perda ao fogo, o que sugere que não ocorreu um grande consumo de compostos termicamente instáveis, por se tratar de uma argila beneficiada grande parte destes compostos foram eliminados durante o beneficiamento, é provável que esta variação seja devida à perda por desidroxilação que sempre ocorre em argilas e uma pequena perda de compostos termicamente instáveis, pois nenhum processo é capaz de eliminar 100% das impurezas presentes nas argilas.

Como não houve eliminação de grandes quantidades de compostos termicamente instáveis, não ocorreu formação de grandes quantidades de poros tornando o material mais denso, compacto e resistente, o que se confirma através do aumento do módulo de ruptura e da massa específica aparente e com a diminuição da absorção de água e da porosidade aparente.

Souza Santos (1975) estudou as propriedades mecânicas de vários caulins provenientes da Bahia e quando comparados com a argila CAM 01 bruta apresentam propriedades mecânicas superiores, enquanto que os caulins estudados por Souza Santos provenientes de São Paulo quando comparados com a argila CAM 02 beneficiada apresentaram propriedades mecânicas inferiores.

Matos *et al.* (2013) estudaram uma argila caulínica proveniente de São Paulo e seguiu o mesmo procedimento para a obtenção e queima dos corpos de provas que foi adotado para as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, e ao comparar com a argila CAM 02 beneficiada também proveniente de São Paulo esta argila apresentou menor resistência mecânica.

Ayres Calaresi *et al.* (2013) também estudou uma argila caulínica proveniente do nordeste brasileiro e também seguiu o mesmo procedimento para a obtenção e queima dos corpos de provas que foi adotado para as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada e a argila estudada apresentou propriedades mecânicas superiores as apresentadas pela argila CAM 01 bruta.

Calaresi (2014) em sua tese de doutorado onde estudou duas argilas caulínicas provenientes de Taubaté e de Apiaí que ficam localizadas no estado de São Paulo, estas argilas apresentaram apenas perda ao fogo maior que a argila CAM 02 beneficiada enquanto que a retração linear, módulo de ruptura, absorção de

água, porosidade aparente e massa específica aparente apresentaram valores menores que a argila CAM 02 beneficiada, os valores do módulo de ruptura da argila CAM 02 beneficiada queimada a 850°C e 950°C foram superiores ao apresentado pelas duas argilas queimadas a 1250°C.

Calaresi (2014) também estudou duas argilas provenientes de Rio Real localizado na Bahia, uma das argilas apresentou baixas propriedades mecânicas com valores em torno dos mesmos apresentados pela argila CAM 01 bruta enquanto que a outra argila apresentou valores superiores que os apresentados pela argila CAM 01 bruta, porém nenhuma das argilas estudadas por Calaresi apresentaram propriedades mecânicas maiores às apresentadas pela argila CAM 02 beneficiada.

A argila CAM 01 bruta apresentou propriedades mecânicas inferiores as da argila CAM 02 beneficiada, isto é devido à grande quantidade de quartzo presente na argila CAM 01 bruta, pois o quartzo diminui a resistência do material, além de ser uma argila muito porosa. Dessa maneira a argila CAM 02 beneficiada apresenta melhores propriedades mecânicas que a argila CAM 01 bruta.

5.14 Caracterização textural – Método BET.

Para obter a área superficial de sólidos tem sido usado o método desenvolvido por: Brunauer, Emmett e Teller chamado de BET, que é baseado no fenômeno de adsorção de um gás a uma determinada pressão relativa P/P_0 que forma uma monocamada de cobertura da superfície do material adsorvente, possibilitando assim estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato, ou seja, quanto maior a quantidade de gás adsorvido maior será a área superficial do adsorvente sob análise (MIDDEA, 2004). A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos para área superficial para as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Tabela 20: Resultados da área superficial.

Amostra	Área superficial (m ² /g)
CAM 01 Bruta	9,58
CAM 02 Beneficiada	5,18

Estudos realizados por Curtin *et. al* (1976), Churchman *et. al* (1991), Sambatti *et. al* (2002), Carter *et. al* (1986) e Petersen *et. al* (1996) afirmam que nas argilas a área superficial depende principalmente da textura e da mineralogia, sendo que a área superficial apresenta correlação com a capacidade de troca catiônica (CTC) e retenção de água.

Mayer *et. al* (2001) e Kaiser *et. al* (2003) discutem que outro fator que exerce influência sobre a área superficial é a matéria orgânica, porque ela recobre a superfície das partículas da argila promovendo assim sua oclusão e como consequência promove a diminuição da área específica, isso pode ser observado quando é empregado o método BET com gás nitrogênio.

A argila CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiadas apresentam baixa capacidade de troca catiônica e baixa retenção de água o que justifica a baixa área superficial apresentada por estas argilas.

A argila CAM 01 bruta apresenta área superficial maior que a argila CAM 02 beneficiada, pois em relação a CAM 02 beneficiada a argila CAM 01 bruta retém menos água como mostrado pela perda de umidade, porem apresentou capacidade de troca catiônica (CTC) menor que a argila CAM 02 beneficiada, e a argila CAM 02 beneficiada apresentou menor quantidade de matéria orgânica que argila CAM 01 bruta, conforme será apresentado a seguir. Pelas análises efetuadas nesta Dissertação não foi possível constatar a influência do quartzo presente na amostra CAM 01 no maior valor de área específica comparado com a da amostra CAM 02.

Peralta-Sánchez *et al.* (2011) e Vieira *et al.* (2004) encontraram para suas argilas cauliníticas estudadas valor de área superficial próximos ao da argila CAM 01 bruta.

Segundo Dixon (1989) a caulinita apresenta área superficial variando de 5 a 40 m²/g, as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada estão dentro do esperado para caulins.

5.15 Matéria orgânica

Para a quantificação da matéria orgânica presente nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, foram utilizados dois métodos: o método de Walkley-Black e o

método gravimétrico na temperatura de queima de 500°C, os resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Resultados dos métodos utilizados para a quantificação de matéria orgânica.

Método	CAM 01 bruta	CAM 02 beneficiada
Walkley-Black	1,36%	0,90 %
Método gravimétrico	26,4 %	28,2%

Segundo Raij *et al.* (1997) o teor de matéria orgânica pode variar de acordo com a textura do solo, para solos arenosos, ou seja, solos com alto teor de quartzo pode chegar até 1,5 %, e em solos de textura média pode variar de 1,6 a 3,0 % e para solos argilosos, ou seja, solos com alto teor de argilominerais o teor de matéria orgânica está entre 3,1 a 6,0 %.

De acordo com a difração de raios X (DRX) a argila CAM 01 bruta, é formada por caulinita e por quartzo, através do ensaio de plasticidade ficou comprovado a grande quantidade de quartzo presente nesta argila, pois o quartzo não permitiu a realização do ensaio. A argila CAM 01 bruta apresentou segundo o método Walkley-Black 1,36 %, este valor está dentro do valor determinado para solos arenosos.

O método gravimétrico para a argila CAM 01 bruta apresentou 26,4% de matéria orgânica, valor superior ao apresentado pelo método Walkley-Black, pois a alta temperatura pode provocar perdas de água estrutural e de compostos inorgânicos causando a superestimação do carbono orgânico do solo.

A argila CAM 02 é uma argila que passou por um processo de beneficiamento onde ocorreu a perda de impurezas e de acordo com a difração de raios X (DRX) esta argila é composta basicamente por caulinita e mica, segundo o método Walkley-Black esta argila apresentou 0,90 % de matéria orgânica valor que está dentro do valor determinado para solos arenosos, influenciado, possivelmente, por esta argila antes do beneficiamento possuir 60% de quartzo.

Assim como ocorreu para a argila CAM 01 bruta o método gravimétrico também apresentou um valor superestimado de 28,2% para a argila CAM 02 beneficiada.

5.16 Análise de distribuição granulométrica

O resultado da distribuição de tamanho de partículas da argila CAM 01 bruta está apresentado na Figura 40.

Figura 40: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 01 bruta.

O resultado da distribuição de tamanho de partículas da argila CAM 02 beneficiada está apresentado na Figura 41.

Figura 41: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 02 beneficiada.

Tanto a argila CAM 01 bruta como a CAM 02 beneficiada apresentam curvas granulométricas semelhantes, as duas argilas apresentam concentração de tamanhos de partículas com diâmetro até 2μm próximas, a argila CAM 02 beneficiada apresenta maior concentração de tamanhos de partículas com diâmetros entre 2 a 20μm do que a argila CAM 01 bruta que apresenta maior concentração de tamanhos de partículas com diâmetros maiores do que 20 μm. A Tabela 22 apresenta o tamanho das partículas das argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Tabela 22: Tamanho das partículas encontradas nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Argilas	$\varnothing < 2 \mu\text{m}$ (%)	$2 < \varnothing < 20 \mu\text{m}$ (%)	$\varnothing < 20 \mu\text{m}$ (%)
CAM 01 bruta	12	43	45
CAM 02 beneficiada	10	68	22

A Tabela 23 apresenta os diâmetros médios das argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Tabela 23: Diâmetro médio das argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Método Malvem	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
CAM 01 bruta	3,21	13,17	49,09
CAM 02 beneficiada	3,84	14,84	35,84

As argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada apresentaram uma faixa de distribuição de tamanho de diâmetros baixa se comparadas com a faixa encontrada por R.R. Menezes *et. al* (2007) onde o D_{10} apresentou partículas entorno de $2 \mu\text{m}$ e o D_{90} apresentou partículas entorno de $130 \mu\text{m}$.

Em outro trabalho R.R. Menezes *et. al* (2003) os resultados da distribuição granulométrica mostraram que as partículas com diâmetros até $2 \mu\text{m}$ correspondem de 36,8% a 50,4% nas argilas cauliníticas estudadas, valor superior ao encontrado neste trabalho.

Andrade F. L. F *et. al* (2009) encontrou para o D_{50} com diâmetro médio de $39 \mu\text{m}$ e D_{10} com $4,78 \mu\text{m}$, valor também maior do que os valores das argila deste trabalho.

Ao comparando a granulometria encontrada nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada com as granulométricas apresentadas pelas argilas estudadas pelos autores citados acima, tanto a argila CAM 01 bruta como a argila CAM 02 beneficiada apresentam granulometria fina.

5.17 Limite de Atterberg (limites de liquidez, limites de plasticidade e índice de plasticidade).

A plasticidade do solo está relacionada com a mineralogia, granulometria, forma dos cristais, carga elétrica dos cristais, natureza dos cátions trocáveis e estado de defloculação da argila.

Segundo Gomes (1986) os fatores que interferem na plasticidade de uma argila são:

- A mineralogia, pois, quanto maior o teor de argilominerais maior será a plasticidade, e a presença de minerais acessórios não plásticos como, por exemplo, o quartzo, feldspato entre outros reduz a plasticidade da argila.
- Granulometria, se a argila apresentar um alto número de partículas finas refletirá em um aumento da plasticidade.
- Morfologia dos cristais, os argilominerais possuem forma lamelar e é um fator bastante influente na plasticidade, pois de acordo com a forma dos cristais fica mais fácil ou difícil de ocorrer o deslizamento das camadas.
- A carga elétrica nos argilominerais, neste caso a carga elétrica global é negativa para quase todos os valores de pH, e com isso está relacionado sua capacidade de troca catiônica e o seu potencial eletrocinético. As partículas de argila quando fazem parte de uma massa plástica encontra-se em equilíbrio com forças repulsivas provenientes das cargas elétricas negativas que são balanceadas por forças atrativas de uma componente de Van der Waals e outra de tensão superficial devido à água, assim a água atua sobre a massa como um lubrificante.
- A natureza dos cátions trocáveis, uma argila em que o cátion de troca é o Na^+ necessita menos água para fluir do que uma argila que o cátion de troca é o Mg^{2+} . Na argila com Na^+ a aglomeração das partículas é fraca, assim é necessário menos água e tensão para fluir e em argilas com o Mg^{2+} é necessário mais água e tensão para fluir, pois com Mg^{2+} a aglomeração das partículas é mais forte devido a carga ser 2^+ .

A Tabela 24 apresenta o resultado obtido no ensaio de plasticidade para a argila CAM 01 bruta.

Tabela 24: Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) da argila CAM 01 bruta.

Amostra	LL (%)	LP (%)	IP (%)
CAM 01 bruta	---	---	Não plástica

O fator que foi determinante para a plasticidade da argila CAM 01 bruta foi à mineralogia, pois, de acordo com a difração de raios X (DRX) a argila CAM 01 bruta é composta por caulinita e quartzo e através da microscopia estereoscópica foi possível observar a presença de muitos cristais de quartzo e a fluorescência de raios X (FRX) comprovou que esta argila tem 18,74% de sílica livre.

O quartzo é um mineral não plástico e quando presente em grandes quantidades interfere na plasticidade da argila, e neste caso impossibilitou a realização do ensaio como mostra na Figura 42, dessa forma a argila CAM 01 bruta pode ser classificada como não plástica.

Figura 42: Impossibilidade de realização do ensaio.

A Tabela 25 apresenta o resultado obtido no ensaio de plasticidade para a argila CAM 02 beneficiada.

Tabela 25: Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) da argila CAM 02 beneficiada.

Amostra	LL (%)	LP (%)	IP (%)
CAM 02 beneficiada	44,7	21,6	23,1

Para a argila CAM 02 beneficiada o primeiro fator a ser considerado que afeta a plasticidade da argila é a mineralogia, por ser uma argila beneficiada a argila CAM 02 não apresenta quantidades significativas de elementos não plásticos como foi mostrada pela difração de raios X (DRX), esta argila é composta basicamente por caulinita e mica, que segundo Gomes (1986) e Santos (1975) entre os argilominerais a caulinita é a menos plástica e a mica por apresentar morfologia muito semelhante à da caulinita também possui baixa plasticidade.

O segundo fator é a granulometria, segundo estudo realizado por Whittaker (1939) a caulinita apenas apresenta plasticidade quando a área específica das partículas é superior a $1,80 \text{ m}^2/\text{g}$ de argila, a argila CAM 02 beneficiada apresentou área específica de $5,18 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo assim esta argila apresenta plasticidade, porem apresenta baixa porcentagem de partículas finas, como foi mostrado pela distribuição granulométrica.

O terceiro fator é a morfologia dos cristais, tanto a caulinita como a mica apresentam morfologia com placas hexagonais ou pseudo-hexagonais, esta morfologia prejudica a plasticidade da argila, pois, dificulta o deslizamento das partículas da argila quando está em contato com a água diminuindo a plasticidade, neste caso a argila CAM 02 beneficiada apresenta morfologia pseudo-hexagonal como foi apresentado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O quarto fator é a carga elétrica dos cristais, a caulinita apresenta estrutura eletricamente neutra e baixa substituição isomórfica.

O quinto e último fator a ser considerado é a natureza dos cátions a serem trocados, neste caso não foi realizado o ensaio para a determinação de quais cátions foram trocados nas argilas.

Apesar da argila CAM 02 beneficiada ser composta por caulinita e mica apresentou índice de plasticidade de 23,1% o que a classifica como argila altamente plástica segundo a classificação de Caputo (1994). Este índice se deve ao fato de que a argila está beneficiada e apresenta elevada quantidade de argilominerais.

Peralta-Sánchez *et al.* (2011) e Menezes *et al.* (2003) encontraram índices de plasticidades superiores a 15%, para argilas caulínicas estudadas por eles.

Segundo Santos (1975) a caulinita apresenta plasticidade em torno de 8,9 a 56,3%, a argila CAM 02 beneficiada está dentro desta faixa.

5.18 Reologia

Os gráficos das viscosidades das argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada foram feitos utilizando 2,5 g de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$, em uma dispersão de 60% em massa de argila pois a argila CAM 02 beneficiada só foi possível medir a viscosidade quando foi adicionado a quantidade máxima de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

O gráfico tensão de cisalhamento pela deformação para a argila CAM 01 bruta está apresentado na Figura 43.

Figura 43: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 01 bruta.

O gráfico tensão de cisalhamento pela deformação para a argila CAM 02 beneficiada está apresentado na Figura 44.

Figura 44: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 02 beneficiada.

Através dos gráficos é possível observar que a tensão de cisalhamento aumenta linearmente com o aumento da taxa de deformação, tendendo a apresentar, nas condições do ensaio, um comportamento newtoniano.

Um fator a ser considerado que pode influenciar a viscosidade é a concentração de sólidos, pois, pode causar a diminuição da camada de água entre as partículas, aumentando assim a interação entre elas o que gera o aumento na viscosidade.

Outra influência na viscosidade é o defloculante, neste caso o hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$, pois são absorvidos na superfície do caulim e dessa maneira interagem com os ânions dos grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH), que estão nas laterais das faces das células. E os ânions de PO_3^- interagem com os átomos de alumínio expostos, o que torna a superfície da caulinita mais negativa, causando assim a repulsão das partículas diminuindo a viscosidade com o aumento da concentração de hexametáfosfato de sódio $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$.

Galesi *et. al* (2005) realizou estudo de reologia para algumas argilas caulínicas e encontrou comportamento oposto ao apresentado pelas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, pois em seu trabalho as argilas apresentaram a diminuição da viscosidade com o aumento da rotação.

Santos *et. al* (2003) encontraram comportamento reológico similar com o apresentado pelas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada para uma argila estudada em seu trabalho.

5.19 Análises Térmicas: TG e DSC

O resultado da curva termogravimétrica (TG) para a argila CAM 01 bruta está apresentado na Figura 45.

Figura 45: Curva de TG para a argila CAM 01 bruta.

Na curva de TG para a argila CAM 01 bruta é possível observar uma perda de massa de 4,11% na faixa de temperatura de 28°C a 340°C e outra perda de massa de 1,21% na faixa de temperatura de 354°C a 559°C, a argila CAM 01 bruta apresenta perda de massa total de 5,31%.

Este valor de perda total de massa também indica que ocorreu um valor superestimado para a quantificação da matéria orgânica pelo método gravimétrico, pois, para a argila CAM 01 bruta apresentou 26,4%, o que sugere a perda não apenas da matéria orgânica mais também a perda de compostos inorgânicos, dessa forma o método Walkley-Black apresentou valor mais coerente para a quantificação da matéria orgânica. (SILVA, TORRADO e JÚNIOR, 1999)

O resultado da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a argila CAM 01 bruta está apresentado na Figura 46.

Figura 46: Curva de DSC para a argila CAM 01 bruta.

A curva de DSC a argila CAM 01 bruta apresenta um pico endotérmico de 139,82°C atribuído a perda de água livre, já o pico referente a desidroxilação da argila não pode ser medido devido ao limite de medição que o equipamento realiza.

O resultado da curva termogravimétrica (TG) para a argila CAM 02 beneficiada está apresentado na Figura 47.

Figura 47: Curva de TG para a argila CAM 02 beneficiada.

Na curva de TG para a argila CAM 02 beneficiada é possível observar apenas uma perda de massa de 11,61% na faixa de temperatura de 327,5°C a 739,6°.

Este valor de perda total de massa também indica que ocorreu um valor superestimado para a quantificação da matéria orgânica pelo método gravimétrico,

pois, para a argila CAM 01 bruta apresentou 28,2%, o que sugere a perda não apenas da matéria orgânica mais também a perda de compostos inorgânicos, dessa forma o método Walkley-Black apresentou valor mais coerente para a quantificação da matéria orgânica. (SILVA, TORRADO e JÚNIOR, 1999)

O resultado da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a argila CAM 02 beneficiada está apresentado na Figura 48.

Figura 48: Curva de DSC para a argila CAM 02 beneficiada.

A curva de DSC a argila CAM 02 beneficiada apresenta um pico endotérmico de 94,2°C atribuído a perda de água livre, já o pico referente à desidroxilação da argila não pode ser medido devido ao limite de medição que o equipamento realiza.

Vieira *et al.* 2007 e 2011 encontrou para as argilas cauliníticas estudadas por ele picos endotérmicos nas mesmas faixas de temperaturas que as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada apresentaram.

Estes resultados estão dentro dos resultados obtidos por Souza Santos (1975) em seus estudos.

Capítulo 6.
Resultados e Discussões
Argilas Purificadas

6. Resultados e Discussões – Argilas Purificadas

6.1 Difração de raios X das argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas.

O método de purificação ao qual as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada foram submetidas está descrito na seção de materiais e métodos. Através deste processo as argilas CAM 01 e CAM 02 apresentaram duas fases cada uma.

A argila CAM 01 apresentou uma fase aparentemente mais grossa que ficou depositada no fundo do béquer e recebeu o nome de fase 1, a outra fase aparentemente mais fina ficou suspensa na água, a Figura 49 mostra as fases da argila CAM 01 purificada.

Figura 49: Argila CAM 01 purificada.

Na Figura 50 estão as curvas apresentadas pela difração de raios X, obtidas pelo método do pó, para a argila CAM 01 bruta e suas fases 1 e 2.

Figura 50: Difração de raios X para argila CAM 01 bruta e suas fases.

A fase 1 apresenta um pico para o argilomineral caulinita e três picos para o mineral acessório quartzo, o pico característico da caulinita com $d_{001} = 7,13 \text{ \AA}$ assim como o pico característico de quartzo com $d = 4,08 \text{ \AA}$ estão na mesma posição em relação à argila bruta, os outros picos referentes ao quartzo com $d = 2,67 \text{ \AA}$ e $d = 1,88 \text{ \AA}$ estão deslocados em relação à argila bruta e também é possível observar que a fase 1 apresenta um pico de quartzo a menos que a argila bruta, isso pode ter ocorrido devido à perda de argila durante a etapa de lavagem.

Na fase 2 é possível observar o surgimento de cinco picos de caulinita com $d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,57 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,33 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,94 \text{ \AA}$ além do pico com $d_{001} = 7,13 \text{ \AA}$ presente tanto na fase 1 quanto na argila CAM 01 bruta e também apresentou o desaparecimento de um pico de quartzo em relação a argila bruta em $d_{001} = 4,08 \text{ \AA}$, o desaparecimento deste pico de quartzo também pode ser devido à perda de argila durante a lavagem e apresenta três picos de quartzo com $d_{001} = 1,66 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,48 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,28 \text{ \AA}$.

Os deslocamentos entre os picos da argila bruta e suas fases são devidos à diferença de granulometria apresentada, sendo possível observar que a fase 2 apresenta uma maior quantidade de picos referentes ao argilomineral caulinita, e provavelmente esta fase contenha uma maior quantidade do argilomineral, enquanto que a fase 1 apresenta mais picos do mineral acessório quartzo o que indica provavelmente que esta fase está com a maior quantidade de quartzo.

De acordo com a análise granulométrica que será apresentada a argila CAM 01 fase 2 apresenta um aumento na porcentagem de partículas menores que $2\mu\text{m}$ que a argila CAM 01 fase 1.

Na argila CAM 02 a separação das fases não ficou tão evidente como na argila CAM 01, pois esta é uma argila recebida beneficiada na indústria, a argila CAM 02 foi submetida ao processo de purificação para separar o argilomineral caulinita do mineral acessório mica. A argila CAM 02 apresentou duas fases, a fase 1 ficou depositada no fundo do béquer e a fase 2 ficou depositada sobre a fase 1, porém a diferença entre elas era sutil.

A Figura 51 apresenta as curvas de difração de raios X obtidas para a argila CAM 02 beneficiada e suas fases.

Figura 51: Difração de raios X para argila CAM 02 beneficiada e suas fases.

A argila CAM 02 beneficiada não apresentou diferença entre a argila beneficiada e suas fases, a diferença está apenas na intensidade dos picos que para a argila beneficiada a intensidade dos picos são menores.

A Tabela 26 apresenta os resultados referentes aos argilominerais encontrados na argila CAM 01 purificada fase 1 e fase 2 e suas distâncias interplanares.

Tabela 26: Argilominerais presentes nas argilas CAM 01 fase 1 e 2 suas distâncias interplanares.

Argila	Argilominerais presentes	d ₀₀₁
CAM 01 fase 1	Caulinita (K) – Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ .	d ₀₀₁ = 7,13 Å
	Quartzo (Q) - SiO ₂ .	d ₀₀₁ = 4,08 Å, d ₀₀₁ = 2,67 Å e d ₀₀₁ = 1,88Å
CAM 01 fase 2	Caulinita (K) – Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ .	d ₀₀₁ = 7,13 Å; d ₀₀₁ = 4,45 Å, d ₀₀₁ = 3,57 Å, d ₀₀₁ = 2,56 Å, d ₀₀₁ = 2,33 Å e d ₀₀₁ = 1,94 Å
	Quartzo (Q) - SiO ₂ .	d ₀₀₁ =1,66 Å, d ₀₀₁ =1,48 Å e d ₀₀₁ =1,28 Å.

A Tabela 27 apresenta os resultados referentes aos argilominerais encontrados na argila CAM 02 purificada fase 1 e fase 2 e suas distâncias interplanares.

Tabela 27: Argilominerais presentes as argilas CAM 02 fase 1 e 2 suas distâncias interplanares.

Argila	Argilominerais presentes	d ₀₀₁
CAM 02 Fase 1 e 2	Caulinita (K) – Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ .	d ₀₀₁ = 7,09 Å, d ₀₀₁ = 4,33 Å, d ₀₀₁ = 4,16 Å, d ₀₀₁ = 3,84 Å, d ₀₀₁ = 3,56 Å, d ₀₀₁ = 2,38 Å, d ₀₀₁ = 1,99 Å, d ₀₀₁ = 1,93 Å e d ₀₀₁ = 1,84 Å
	Mica (M) - [KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂].	d ₀₀₁ = 9,94 Å, d ₀₀₁ = 4,97 Å, d ₀₀₁ = 4,45 Å, d ₀₀₁ = 2,56 Å, d ₀₀₁ = 2,49 Å, d ₀₀₁ = 2,38 Å, d ₀₀₁ = 2,29 Å, d ₀₀₁ =1,99 Å, d ₀₀₁ = 1,58 Å, d ₀₀₁ = 1,54 Å e d ₀₀₁ =1,48 Å
	Quartzo (Q) - SiO ₂ .	d ₀₀₁ = 3,32 Å, d ₀₀₁ = 1,33 Å e d ₀₀₁ = 1,30Å

O método de purificação não foi capaz de separar completamente o argilomineral caulinita do mineral acessório quartzo na argila CAM 01, porque esta argila possui uma elevada quantidade de quartzo. Possivelmente se o tempo de repouso para a separação das fases for maior que 24 h a separação do quartzo e da caulinita na fase 2 poderia ter acontecido. Enquanto que para a argila CAM 02 beneficiada este método de purificação não se mostrou eficaz para separação da caulinita da mica, pois de acordo com os difratogramas de raios X não houve mudanças entre a argila beneficiada e suas fases. Sendo assim necessário melhorar este método ou submeter estas duas argilas a outro método de purificação.

Costa (2009) utilizou um método de purificação por sedimentação parecido com o usado para as argilas CAM 01 e CAM 02 e conseguiu separar o quartzo da caulinita, porem foi utilizado defloculante para a separação das fases.

6.2 Microscopia estereoscópica

A microscopia estereoscópica foi realizada nas argilas CAM 01 fase 1 e fase 2 e CAM 02 fase 1 e fase 2, com o objetivo de caracterizar as impurezas.

As Figuras 52 e 53 apresentam a microscopia da argila CAM 01 fase 1, ela apresenta coloração marrom, possui grãos translúcidos e opacos com tamanho variado de grãos.

Figura 52: Argila CAM 01 fase 1 com 100X.

Figura 53: Argila CAM 01 fase 1 com indicação do formato dos grãos com 100X.

As diferenças entre a argila CAM 01 bruta e CAM 01 fase 1 estão na coloração e formato dos grãos. A argila CAM 01 bruta apresenta grãos opacos e mais arredondados e coloração branca, enquanto que a argila CAM 01 purificada fase 1 apresenta grãos translúcidos e opacos, com formato de placas e coloração marrom. Esta fase é rica em quartzo como mostrou o difratograma de raios X da argila CAM 01 fase 1.

As Figuras 54 e 55 apresentam a microscopia da argila CAM 01 fase 2 com coloração marrom claro, os grãos são opacos com tamanho e forma variado de grãos.

Figura 54: Argila CAM 01 fase 2 com 100X.

Figura 55: Argila CAM 01 fase 2 com indicação do argilomineral, das impurezas e formato dos grãos com 100X.

A diferença apresentada entre a argila CAM 01 purificada fase 2 e a argila CAM 01 bruta é a coloração, pois a argila CAM 01 bruta é branca enquanto a purificada fase 2 é marrom claro, os cristais de quartzo possuem formato tubular e os grãos possuem tamanhos variados. Esta fase é mais semelhante à argila CAM 01 bruta. Os grãos são opacos e mais arredondados assim como na argila CAM 01 bruta.

Também é possível observar grãos de quartzo com estrutura tubular, essa estrutura foi mostrada na microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a argila CAM 01 bruta.

De maneira geral as duas fases da argila CAM 01 são diferentes no tamanho, forma e coloração dos grãos.

As Figuras 56 e 57 apresentam a micrografia da argila CAM 02 fase 1 com coloração branca, os grãos com pontos brilhantes e tamanho mais homogêneo de grãos.

Figura 56: Argila CAM 02 purificada fase 1 com 100X.

Figura 57: Argila CAM 02 purificada fase 1 com indicação das impurezas com 100X.

A argila CAM 02 fase 1 apresenta aglomerados de caulinita com coloração branca e uma distância maior entre as micas (pontos brilhantes mais distantes), enquanto que na argila CAM 02 beneficiada a argila está menos aglomerada e as micas apresentam brilho mais intenso. Nesta fase é possível observar a presença de pequenas impurezas, e não foi possível identifica-las, pois são muito pequenas e o aumento do microscópio ótico está no máximo.

As Figuras 58 e 59 apresentam a micrografia da argila CAM 02 purificada fase 2 com coloração branca, os grãos com pontos brilhantes e tamanho mais homogêneo de grãos.

Figura 58: Argila CAM 02 purificada fase 2 com 100X.

Figura 59: Argila CAM 02 purificada fase 2 com indicação da mica com 100X.

A argila CAM 02 fase 2 apresenta aglomerados de caulinita com coloração branca e brilho mais intenso nas micas (pontos brilhantes). Esta fase é mais próxima da argila CAM 02 beneficiada, pois apresenta mesma coloração e luminosidade que a argila CAM 02 beneficiada.

As duas argilas apresentaram um comportamento semelhante, onde as fases 2 das duas argilas apresentam maior semelhança com as argilas em seu estado bruto e beneficiado. E suas fases 1 apresentaram-se mais diferentes das argilas em seu estado bruto e beneficiado.

6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias da argila CAM 01 purificada fase 1 são apresentadas nas Figuras 60 e 61 com aumento de 2000X e 1000X respectivamente.

Figura 60: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 1 com aumento de 2000X.

Figura 61: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 1 com aumento de 1000X.

As micrografias mostram que a argila CAM 01 fase 1 apresenta morfologia lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, além de aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos, o processo de purificação não alterou a morfologia da argila CAM 01 fase 1 em relação a morfologia apresentada pela argila CAM 01 bruta. A argila CAM 01 fase 1 apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 μm a 65 μm .

As micrografias da argila CAM 01 purificada fase 2 são apresentadas nas Figuras 62 e 63 com aumentos de 2000X e 500X.

Figura 62: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 2 com aumento de 2000X.

Figura 63: Micrografia da argila CAM 01 purificada – fase 2 com aumento de 500X.

As micrografias mostram que a argila CAM 01 fase 2 apresenta morfologia lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, além de aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos, o processo de purificação não alterou a morfologia da argila CAM 01 fase 2 em relação a morfologia apresentada pela argila CAM 01 bruta. A argila CAM 01 fase 2 apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 μm a 90 μm .

As micrografias da argila CAM 02 purificada fase 1 são apresentadas nas Figuras 64, 65 e 66 com aumento de 2000X, 1000X e 15000X.

Figura 64: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 1 com aumento de 2000X.

Figura 65: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 1 com aumento de 1000X.

Figura 66: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 1 com aumento de 15000X.

Nas micrografias da argila CAM 02 purificada fase 1 é possível observar estruturas aglomeradas não laminadas na forma de booklets e estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, apresentam aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos. Ao fazer uma comparação com a argila CAM 02 beneficiada não é notada diferença na morfologia. A argila CAM 02 fase 1 apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 µm a 65 µm.

As micrografias da argila CAM 02 purificada fase 2 são apresentadas nas Figuras 67 e 68 com aumento de 5000X e 2000X.

Figura 67: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 2 com aumento de 5000X.

Figura 68: Micrografia da argila CAM 02 purificada – fase 2 com aumento de 2000X.

Nas micrografias da argila CAM 02 purificada fase 2 é possível observar estruturas aglomeradas não laminadas na forma de booklets e estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares. A argila CAM 02 fase 2 apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 µm a 30 µm. Não é notado diferença na morfologia entre a argila CAM 02 beneficiada e a fase 2.

Tanto a argila CAM 01 fase 1 e 2 como a argila CAM 02 fase 1 e 2 não apresentaram mudanças em suas morfologias devido ao processo de purificação, as argilas mantiveram a mesma morfologia de antes da purificação.

6.4 Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS)

Na Figura 69 está apresentados o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 01 fase 1.

Figura 69: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 fase 1.

A argila CAM 01 fase 1 é composta por alumínio (Al) e silício (Si), apresenta também traços de titânio (Ti) e ferro (Fe), estes não apareceram na argila CAM 01 bruta, pois o EDS na argila CAM 01 bruta foi realizado na estrutura referente ao mineral quartzo.

Na Figura 70 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 01 fase 2.

Figura 70: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 fase 2.

A argila CAM 01 fase 2 é composta basicamente pelos mesmo elementos, alumínio (Al) e silício (Si), apresenta também traços de titânio (Ti) e ferro (Fe).

As duas fases são compostas pelos mesmos elementos, e estes elementos são característicos em argilas cauliníticas.

Na Figura 71 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 02 fase 1.

Figura 71: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 fase 1.

A argila CAM 02 fase 1 também é composta basicamente por alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O), apresentou traços de potássio (K), a fluorescência de raios X mostrou a presença destes elementos em pequenas quantidades.

Na Figura 72 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 02 fase 2.

Figura 72: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 fase 2.

A argila CAM 02 fase 2 também é composta basicamente por alumínio (Al) e silício (Si) elementos característicos em argilas cauliníticas. A fase 2 apresentou traços de potássio (K), titânio (Ti) e ferro (Fe), como foi mostrada pela fluorescência de raios X a presença em pequenas quantidades destes elementos.

Na argila CAM 02 a fase 1 apresenta potássio (K), enquanto que a fase 2 apresenta potássio (K), titânio (Ti) e ferro (Fe), sendo que a presença de potássio é devido ao mineral acessório mica presente na argila. A presença de ouro (Au) e o carbono (C) são provenientes da preparação que é realizada na argila para o ensaio.

6.5 Análise de distribuição granulométrica

O resultado da distribuição de tamanho de partículas da argila CAM 01 purificada fase 1 está apresentado na Figura 73.

Figura 73: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 01 purificada fase 1.

A argila CAM 01 purificada fase 1 apresenta maior porcentagem de tamanho de partículas com diâmetro maior que 20 μ m, em relação a argila CAM 01 bruta a purificada fase 1 apresenta maior porcentagem de tamanho de partículas com diâmetro até 2 μ m e maior que 20 μ m.

A curva granulométrica apresentada pela fase 1 é semelhante a apresentada pela argila CAM 01 bruta. O resultado da distribuição de tamanho de partículas da argila CAM 01 purificada fase 2 está apresentado na Figura 74.

Figura 74: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 01 purificada fase 2.

A argila CAM 01 purificada fase 2 apresenta maior porcentagem de tamanho de partículas com diâmetro maior que 20 μ m, em relação a fase 1 a argila CAM 01 fase 2 apresenta porcentagem maior de tamanho da partículas com diâmetro até 2 μ m e em relação a argila CAM 01 bruta a argila CAM 01 fase 2 apresenta maior porcentagem de tamanho de partículas até 2 μ m.

Mesmo as duas fases apresentando curvas de distribuição granulométricas diferentes, as fases não apresentaram grandes diferenças nas porcentagens de tamanho de partículas. O resultado da distribuição de tamanho de partículas da argila CAM 02 purificada fase 1 está apresentado na Figura 75.

Figura 75: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 02 purificada fase 1.

O resultado da distribuição de tamanho de partículas da argila CAM 02 purificada fase 2 está apresentado na Figura 76.

Figura 76: Distribuição granulométrica de tamanho de partículas da argila CAM 02 purificada fase 2.

A argila CAM 02 purificada fase 1 apresenta a mesma distribuição de tamanho de partículas que a apresentada pela argila CAM 02 purificada fase 2.

A argila CAM 02 purificada fase 1, fase 2 e beneficiadas apresentam curvas granulométricas idênticas, o que está de acordo com a difração de raios X onde mostrou que as três fases não possuem diferença entre elas.

A Tabela 28 apresenta o tamanho das partículas encontradas nas argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas fases 1 e fases 2.

Tabela 28: Tamanho das partículas encontradas nas argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas.

Argilas	$\varnothing < 2 \mu\text{m}$ (%)	$2 < \varnothing < 20 \mu\text{m}$ (%)	$\varnothing < 20 \mu\text{m}$ (%)
CAM 01 fase 1	18	30	52
CAM 01 fase 2	22	24	54
CAM 02 fase 1	10	68	22
CAM 02 fase 2	10	68	22

A Tabela 29 apresenta os diâmetros médios das argilas CAM 01 purificada fase 1 e 2 e CAM 02 purificada fase 1 e fase 2.

Tabela 29: Diâmetro médio das argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas.

Método Malvem	$D_{10} (\mu\text{m})$	$D_{50} (\mu\text{m})$	$D_{90} (\mu\text{m})$
CAM 01 fase 1	2,75	10,33	39,26
CAM 01 fase 2	1,78	14,41	53,02
CAM 02 fase 1	3,75	13,94	33,73
CAM 02 fase 2	3,77	13,94	33,65

As argilas CAM 01 e CAM 02 purificadas também apresentaram uma faixa de distribuição de tamanho de diâmetros baixa assim como as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada, pois, se comparadas com a faixa encontrada por R.R. Menezes *et. al* (2007) onde o D_{10} apresentou partículas entorno de $2 \mu\text{m}$ e o D_{90} apresentou partículas entorno de $130 \mu\text{m}$.

Capítulo 7.
Resultados e Discussões
Argilas Organofilizadas

7. Resultados e Discussões – Argilas Organofilizadas

7.1 Difração de raios-x

Na Figura 77 está às curvas apresentadas pela difração de raios X, obtidas pelo método do pó, para a argila CAM 01 bruta e CAM 01 organofilizada.

Figura 77: Difração de raios X da argila CAM 01 bruta e organofilizada.

Como pode ser observado não ocorreu o deslocamento do pico de caulinita, apesar da estrutura da caulinita ser do tipo não expansivo é possível ocorrer um aumento do espaçamento basal com a introdução de um agente intercalante, neste caso o espaçamento basal nas duas curvas permaneceu o mesmo com $d_{001} = 7,15$ Å.

A argila CAM 01 organofilizada apresenta o desaparecimento dos picos de quartzo com $d_{001} = 1,66$ Å, $d_{001} = 1,48$ Å e $d_{001} = 1,28$ Å, isso ocorreu durante o processo de organofilização, pois sempre há perda de material. Os picos de quartzo na argila CAM 01 organofilizada estão em $d_{001} = 4,12$ Å e $d_{001} = 3,33$ Å. O pico de quartzo na argila CAM 01 organofilizada está mais elevado pode ser devido a

incorporação do sal quaternário ou é algum ruído que ocorreu durante a realização deste ensaio.

A diferença entre as curvas da argila CAM 01 bruta e CAM 01 organofilizada está na intensidade do pico, a argila CAM 01 organofilizada apresenta picos com maior intensidade que a argila CAM 01 bruta.

A Figura 78 está às curvas apresentadas pela difração de raios X, obtidas pelo método do pó, para a argila CAM 02 beneficiada e CAM 02 organofilizada.

Figura 78: Difração de raios X da argila CAM 02 beneficiada e organofilizada.

No caso da argila CAM 02 organofilizada também não ocorreu o deslocamento do pico de caulinita, o espaçamento basal nas duas curvas permaneceu o mesmo com $d_{001} = 7,09 \text{ \AA}$ e não houve perda significativa de material durante o processo de organofilização, pois não houve mudança nos picos apresentados por cada uma das argilas.

A diferença entre as curvas da argila CAM 02 beneficiada e CAM 02 organofilizada está na intensidade do pico, a argila CAM 02 organofilizada apresenta picos com maior intensidade que a argila CAM 02 beneficiada.

A Tabela 30 apresenta os resultados referentes aos argilominerais encontrados na argila CAM 01 organofilizada e suas distâncias interplanares.

Tabela 30: Argilominerais presentes as argilas CAM 01 organofilizada e seus espaçamentos basais.

Argila	Argilominerais presentes	d_{001}
CAM 01- Organofilizada	Caulinita (K) – $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.	$d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$.
	Quartzo (Q) - SiO_2 .	$d = 4,12 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 3,33 \text{ \AA}$.

A Tabela 31 apresenta os resultados referentes aos argilominerais encontrados na argila CAM 02 organofilizada e suas distâncias interplanares.

Tabela 31: Argilominerais presentes as argilas CAM 02 organofilizada e seus espaçamentos basais.

Argila	Argilominerais presentes	d_{001}
CAM 02 – Organofilizada.	Caulinita (K) – $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.	$d_{001} = 7,09 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,33 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,16 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,84 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,38 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,99 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,93 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,84 \text{ \AA}$
	Mica (M) - $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$.	$d_{001} = 9,94 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,97 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,45 \text{ \AA}$, $d_{001} = 3,32 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,56 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,49 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,38 \text{ \AA}$, $d_{001} = 2,29 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,99 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,58 \text{ \AA}$, $d_{001} = 1,54 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,48 \text{ \AA}$
	Quartzo (Q) - SiO_2 .	$d_{001} = 1,33 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 1,30 \text{ \AA}$

Oliveira *et al.* (2013) usou acetato de potássio para modificar a estrutura da argila caulinítica estudada por ele. No difratograma da argila modificada foi possível observar o deslocamento do espaçamento basal da caulinita de $7,16 \text{ \AA}$ para $13,94 \text{ \AA}$.

Gardolinski *et al.* (2001) usou ureia para modificar a estrutura da caulinita e obteve um pequeno aumento no espaçamento basal de $0,716 \text{ nm}$ para $1,076 \text{ nm}$ e ocorreu o deslocamento do pico da caulinita.

L.E. Yahaya *et al.* (2009) usou um óleo de semente de borracha para modificar a estrutura da argila caulinítica estudada e obteve o aumento do espaçamento basal de 7,15 Å para 14 Å, porém não ocorreu o deslocamento do pico de caulinita, no difratograma de raios X apresentado no trabalho é possível observar que quando sobrepostos o pico da caulinita bruta com o da caulinita modificada existe uma diferença de intensidade entre os picos, o pico da caulinita bruta apresenta maior intensidade que o da caulinita modificada.

R.L. Frost *et al.* (2002) utilizou acetamida e formamida para modificar a estrutura da argila caulinítica australiana usada em seu trabalho, também obteve aumento no pico da caulinita de 7,14 Å para 10,74 Å com a acetamida e de 7,14 Å para 10,90 Å com a formamida, a intercalação da caulinita com a acetamida e formamida foi acompanhada durante 50 dias e a diferença apresentada no difratograma de raios X foi o aumento da intensidade dos picos e isso é devido à melhora na intercalação da caulinita com a acetamida e a formamida.

As argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas não apresentaram mudanças no espaçamento basal, isso pode ser devido à longa cadeia do sal quaternário que não foi capaz de entrar no espaçamento basal da caulinita. A indicação de que ocorreu algum tipo de intercalação da argila com o sal está na diferença de intensidade apresentada pelas argilas organofilizadas e no teste de inchamento de Foster que foi possível observar a mudança no comportamento da argila organofilizada em relação a argila bruta e no infravermelho que será apresentado que ocorreu a fixação do sal quaternário na superfície dos argilominerais.

7.2 Microscopia estereoscópica

A microscopia estereoscópica foi realizada nas argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas, com o objetivo de observar as mudanças causadas pelo sal quaternário.

As Figuras 79 e 80 apresentam a microscopia da argila CAM 01 organofilizada e podem ser observados aglomerados de caulinita com coloração branca e grãos opacos com tamanho variado de grãos. Este comportamento também pode ser observado na argila CAM 01 bruta, porém a argila CAM 01 organofilizada apresenta maior aglomerado de partículas que a argila CAM 01 bruta.

Figura 79: Argila CAM 01 organofilizada com 100X.

Figura 80: Argila CAM 01 organofilizada com indicação das impurezas com 100X.

A mudança causada pelo sal quaternário está na coloração, argila CAM 01 ficou mais branca e mais aglomerada este efeito é típico causado pelo sal quaternário.

As Figuras 81 e 82 apresenta a micrografia da argila CAM 02 organofilizada com coloração branca, os grãos com pontos brilhantes, grandes aglomerados de grãos e tamanho homogêneo de grãos.

Figura 81: Argila CAM 01 organofilizada com 100X.

Figura 82: Argila CAM 01 organofilizada com indicação do argilomineral e das impurezas com 100X.

O sal quaternário não causou mudança significativa na coloração da argila, a argila CAM 02 organofilizada apresenta as mesmas características que a argila CAM 02 beneficiada.

7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias da argila CAM 01 organofilizada são apresentadas nas Figuras 83 e 84 com aumento de 2000X e 1000X respectivamente.

Figura 83: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 2000X.

Figura 84: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 1000X.

Nas micrografias da argila CAM 01 organofilizada é possível observar as estruturas lamelares com placas pseudo-hexagonais com menos bordas irregulares e menos aglomerados de partículas em relação à argila CAM 01 bruta. A morfologia na argila CAM 01 organofilizada também é irregular e com contornos bem definidos. A argila CAM 01 organofilizada apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 µm a 50 µm.

As micrografias da argila CAM 02 organofilizada são apresentadas nas Figuras 85, 86 e 87 com aumento de 2000X, 5000X e 1000X respectivamente.

Figura 85: Micrografia da argila CAM 02 organofilizada com aumento de 2000X.

Figura 86: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 5000X.

Figura 87: Micrografia da argila CAM 01 organofilizada com aumento de 1000X.

Nas micrografias da argila CAM 02 organofilizada é possível observar as estruturas lamelares com placas pseudo-hexagonais com menos bordas irregulares e menos aglomerados de partículas em relação à argila CAM 02 beneficiada. A morfologia na argila CAM 02 organofilizada também é irregular e com contornos bem definidos. A argila CAM 02 organofilizada apresenta tamanho de partículas que variam de aproximadamente 5 µm a 50 µm.

Oliveira *et al.* (2013) observou comportamento inverso em sua argila caulinítica modificada com acetato de potássio, a argila modificada apresentou partículas com contornos menos definidos e maior aglomerado de partículas em relação a argila bruta.

Frost *et al.* (2002) modificaram sua argila caulinítica com acetamida e formamida e não observaram mudanças entre a morfologia da argila caulinítica bruta para a argila modificada.

Gardolisnki *et al.* (2001) usou ureia para modificar a estrutura da caulinita e observou que a argila modificada apresentou partículas mais finas, menores e menos aglomeradas.

As duas argilas apresentaram comportamento semelhante, pois após a organofilização as morfologias apresentaram contornos mais definidos e menos aglomerados de partículas do que as morfologias apresentadas pela argila bruta e beneficiada, mesmo comportamento observado por Gardolisnki em seu trabalho.

7.4 Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS).

Na Figura 88 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 01 organofilizada.

Figura 88: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 01 organofilizada.

A argila CAM 01 organofilizada é composta basicamente pelos elementos: alumínio (Al) e silício (Si) e traços de potássio (K), estes são os mesmos elementos apresentados pela argila CAM 01 bruta e purificada, com exceção do ferro (Fe) que provavelmente foi eliminado durante o processo de organofilização. A presença de ouro (Au) é proveniente da realização do ensaio.

Na Figura 89 está apresentado o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a argila CAM 02 organofilizada.

Figura 89: Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da argila CAM 02 organofilizada.

A argila CAM 02 organofilizada é composta basicamente pelos mesmos elementos: alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O) com traços de potássio (K), estes

são os mesmos elementos apresentados pela argila CAM 02 beneficiada e purificada, com exceção do ferro (Fe) que provavelmente foi eliminado durante o processo de organofilização. A presença de ouro (Au) é proveniente da realização do ensaio.

7.5 Espectroscopia na região do Infravermelho.

A Figura 90 mostra os espectros de infravermelho para a argila CAM 01 bruta e organofilizada com a indicação do surgimento das bandas de CH_3 provenientes do sal quaternário (CTAC).

Figura 90: Espectro na região do infravermelho da argila CAM 01 organofilizada.

A argila CAM 01 organofilizada apresenta bandas compreendidas entre 3860,99 – 3459 cm^{-1} que correspondem às vibrações de estiramento do grupo - OH, as bandas em 1098,69 cm^{-1} , 693,29 cm^{-1} e 469,31 cm^{-1} são correspondentes a

ligação Si – O, na faixa dos $915,42\text{ cm}^{-1}$ está a banda de deformação do Al – OH, as bandas correspondentes à ligação Si-O-Al estão em $797,59\text{ cm}^{-1}$ e $542,16\text{ cm}^{-1}$ e $1631,32\text{ cm}^{-1}$ é referente à banda da ligação OH da água livre. Essas bandas são correspondentes às bandas encontradas na argila CAM 01 bruta e estão dentro das faixas de valores encontrados na literatura.

E as bandas em $2862,30\text{ cm}^{-1}$ e $2922,82\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao grupo CH_3 do sal quaternário, segundo Ramos Viana *et al.* (2002) o surgimento destas duas bandas indica que ocorreu interação entre a argila CAM 01 e o sal quaternário.

A Tabela 31 apresenta uma correspondência das bandas com os comprimentos de ondas e os grupos encontrados na argila CAM 01 organofilizada.

Tabela 32: Correspondência das absorções características de cada grupo.

Bandas	Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupos
1	3860,99	OH
2	3758,53	OH
3	3702,04	OH
4	3652,58	OH
5	3621,94	OH
6	3459,00	OH
7	2862,30	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
8	2922,82	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
9	1631,32	O – H (da água livre)
10	1098,69	Si - O
11	915,42	Al – OH
12	797,59	Si - O - Al
13	693,29	Si - O
14	542,16	Si - O - Al
15	469,31	Si - O

A Figura 91 mostra os espectros de infravermelho para a argila CAM 02 beneficiada e organofilizada com a indicação do surgimento das bandas de CH_3 provenientes do sal quaternário (CTAC).

Figura 91: Espectro na região do infravermelho da argila CAM 02 organofilizada.

A argila CAM 02 organofilizada apresenta bandas compreendidas entre $3697,26 - 3619,97\text{cm}^{-1}$ correspondem às vibrações de estiramento do grupo - OH, a ligação Si – O apresentam bandas em $1115,85, 1031,28, 1006,42, 698,35, 467,34$ e $428,31\text{ cm}^{-1}$, as bandas de deformação da ligação Al – OH estão em $937,08\text{ cm}^{-1}$ e $911,24\text{ cm}^{-1}$, em $790,01, 755,41$ e $536,01\text{cm}^{-1}$ correspondem à banda da ligação Si – O – Al. Essas bandas são correspondentes às bandas encontradas na argila CAM 02 beneficiada e estão dentro das faixas de valores encontrados na literatura.

Segundo Ramos Viana *et al.* (2002) o surgimento de duas bandas compreendidas entre $2922,36 - 2852,45\text{ cm}^{-1}$, que correspondem ao grupo CH_3 do sal quaternário, é o que indica que ocorreu interação entre a argila e o sal quaternário, como pode ser observado na Figura 91.

A Tabela 33 apresenta a correspondência das bandas com os comprimentos de ondas e os grupos encontrados na argila CAM 02 organofilizada.

Tabela 33: Correspondência das absorções características de cada grupo.

Bandas	Comprimento de onda (cm⁻¹)	Grupos
1	3697,26	OH
2	3669,89	OH
3	3653,26	OH
4	3619,97	OH
5	2922,36	CH ₃
6	2852,45	CH ₃
7	1115,85	Si - O
8	1031,28	Si - O
9	1006,42	Si - O
10	937,08	Al - OH
11	911,24	Al - OH
12	790,01	Si - O - Al
13	755,41	Si - O - Al
14	698,35	Si - O
15	536,01	Si - O - Al
16	467,34	Si - O
17	428,31	Si - O

As argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas apresentaram hidroxilas (OH), ligações entre o silício e o oxigênio (Si – O), ligações entre silício, oxigênio e alumínio (Si – O – Al) e ligações de alumínio com a hidroxila (Al – OH), todas essas ligações são características em argilas cauliníticas e as argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas apresentaram bandas características do sal quaternário o que indica que ocorreu interação entre as argilas e o sal quaternário, pois através da difração de raios X não foi possível observar a interação do sal quaternário com as argilas, pois não ocorreu o deslocamento nem o aumento do espaçamento basal das argilas.

7.6 Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster foi realizado também nas argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas. As condições adotadas para determinar se ocorreu ou não o inchamento das argilas são as mesmas seguidas pelo Laboratório de Materiais Não Metálicos Pérsio de Souza Santos (LPSS) e estão apresentadas na Tabela 34:

Tabela 34: Condições adotadas para o inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não apresenta inchamento	≥ 2 ml/g
Baixo	3 a 5 ml/g
Médio	6 a 8 ml/g
Alto	< 8 ml/g

A Tabela 35 apresenta os resultados obtidos para as argilas CAM 01 organofilizada sem agitação (S/A) e com agitação (C/A).

Tabela 35: Inchamento da argila CAM 01 Organofilizada

Solvente	S/A	C/A	Inchamento
Óleo de Castanha	1	1	Não apresenta
Óleo de Maracujá	1	1	Não apresenta
Óleo de Pinho	1	1	Não apresenta
Óleo de Natural	1	1	Não apresenta
Óleo de Mamona	1	1	Não apresenta
Óleo de Mamona in natura	1	1	Não apresenta
Óleo de Soja	1	1	Não apresenta
Óleo de Azeite de oliva	1	1	Não apresenta
Glicerina	-	-	Flutua
Água	-	-	Flutua
Gasolina	1	1	Não apresenta
Querosene	1	1	Não apresenta
Ácido Acético	1	1	Não apresenta
Octanol - 1	1	1	Não apresenta
Álcool Propílico Normal	1	1	Não apresenta
Álcool metílico	1	1	Não apresenta
Óleo mineral	1	1	Não apresenta

Os resultados mostram que a argila CAM 01 organofilizada apresentou comportamento semelhante em quase todos os solventes utilizados, com exceção da água e da glicerina. A argila CAM 01 organofilizada não apresentou inchamento, pois todos os valores foram iguais a 1 ml/g, porém apresentou uma excelente dispersão em todos os solventes utilizados, exceto na água e na glicerina que a argila CAM 01 organofilizada ficou depositada sobre a superfície da água e da glicerina.

A Figura 92 mostra a diferença entre o comportamento da argila CAM 01 bruta com o comportamento da argila CAM 01 organofilizada na glicerina.

Figura 92: Comportamento da argila CAM 01 bruta e organofilizada na glicerina.

A Figura 93 mostra que a argila CAM 01 organofilizada apresentou uma melhora na dispersão em comparação com a argila CAM 01 bruta, este comportamento foi o mesmo apresentado em todos os solventes utilizados neste trabalho, exceto para a água e a glicerina.

Figura 93: Comportamento da argila CAM 01 bruta e organofilizada no óleo de castanha.

A Tabela 36 apresenta os resultados obtidos para as argilas CAM 02 organofilizada sem agitação (S/A) e com agitação (C/A).

Tabela 36: Inchamento da argila CAM 02 organofilizada.

Solvente	S/A	C/A	Inchamento
Óleo de Castanha	1	1	Não apresenta
Óleo de Maracujá	1	1	Não apresenta
Óleo de Pinho	1	4	Baixo
Óleo de Natural	1	3	Baixo
Óleo de Mamona	1	1	Não apresenta
Óleo de Mamona in natura	1	1	Não apresenta
Óleo de Soja	1	1	Não apresenta
Óleo de Azeite de oliva	1	1	Não apresenta
Glicerina	-	5	Flutua
Água	-	-	Flutua
Gasolina	1	1	Não apresenta
Querosene	1	1	Não apresenta
Ácido Acético	1	1	Não apresenta
Octanol - 1	1	1	Não apresenta
Álcool Propílico Normal	1	1	Não apresenta
Álcool metílico	1	1	Não apresenta
Óleo mineral	1	1	Não apresenta

A argila CAM 02 organofilizada apresentou novamente um comportamento semelhante ao da argila CAM 01 organofilizada, sem agitação todos os valores de inchamento foram na faixa de 1 ml/g, após a agitação os óleos de pinho e natural apresentaram respectivamente 4 e 3 ml/g de inchamento que são considerados valores de baixo inchamento.

Para a água e para a glicerina o comportamento foi o mesmo apresentado pela argila CAM 01 organofilizada, ou seja, a argila ficou depositada sobre a superfície do solvente, enquanto para os outros solventes a argila CAM 02 organofilizada apresentou excelente dispersão, comportamento semelhante ao apresentado pela argila CAM 01 organofilizada.

A Figura 94 mostra a diferença entre o comportamento da argila CAM 02 beneficiada com a argila CAM 02 organofilizada em glicerina, após a modificação a argila CAM 02 fica depositada sobre a glicerina. Em água a argila CAM 02 organofilizada apresentou o mesmo comportamento.

Figura 94: Comportamento da argila CAM 02 beneficiada e organofilizada na glicerina.

A Figura 95 mostra a melhora da dispersão da argila CAM 02 organofilizada em relação à argila CAM 02 beneficiada, este comportamento foi o mesmo observado para todos os solventes utilizados neste trabalho, exceto para a água e a glicerina em que o comportamento foi hidrofóbico ou de incompatibilidade polar.

Figura 95: Comportamento da argila CAM 02 beneficiada e organofilizada no óleo de castanha.

Para que ocorra o inchamento de uma argila, segundo Gomes (1988), depende da natureza da argila e de seus cátions de troca e do tipo de estrutura e propriedade do solvente.

A argila CAM 01 organofilizada e CAM 02 organofilizada apresentaram melhora nas dispersões em todos os solventes utilizados, exceto para a água e a glicerina, pois, a argila ficou depositada sobre a superfície, dessa maneira comprovando o comportamento hidrofóbico, que é esperado em argilas organofilizadas.

7.7 Incorporação de solventes

O teste de incorporação de solventes foi realizado nas argilas CAM 01 bruta e organofilizada e nas argilas CAM 02 beneficiada e organofilizada, este teste vem sendo desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Não Metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS).

A Figura 96 mostra os índices de incorporação de solventes para a argila CAM 01 organofilizada.

Figura 96: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 01 organofilizada.

A argila CAM 01 organofilizada apresentou maior incorporação para o óleo de castanha do Pará (27,10 g de solvente/100 g de argila) e menor incorporação para o óleo natural (3,87 g de solvente/100 g de argila).

Não foi observado um padrão de incorporação entre essas duas argilas, exceto para o óleo de maracujá que apresentou o mesmo padrão de incorporação, ou seja, o óleo de maracujá foi o quarto solvente que mais incorporou nas argilas CAM 01 bruta e organofilizada.

A Figura 97 mostra os índices de incorporação de solventes para a argila CAM 02 organofilizada.

Figura 97: Gráfico dos índices de incorporação de óleos para a argila CAM 02 organofilizada.

A argila CAM 02 organofilizada apresentou maior incorporação na glicerina (62,61 g de solvente/100 g de argila) e menor incorporação para o óleo de castanha do Pará (9,5 g de solvente/100 g de argila).

Não foi observado um padrão de incorporação entre a argila CAM 02 beneficiada e CAM 02 organofilizada.

As argilas CAM 01 organofilizada e CAM 02 organofilizada apresentaram comportamento oposto em relação ao óleo castanha do Pará, 27,10 e 9,5 g de solvente/100 g de argila respectivamente. Para o óleo de soja as duas argilas organofilizadas apresentaram índice de incorporação semelhante, 15,14 e 14,98 g de solvente/100 g de argila respectivamente.

A argila CAM 02 organofilizada apresenta capacidade de incorporação maior que a argila CAM 01 organofilizada e de uma maneira geral as duas argilas organofilizadas apresentam menor capacidade de incorporação que as argilas antes da modificação, exceto para a glicerina que apresentou na argila CAM 02

organofilizada incorporação de 62,61 g de solvente/100 g de argila valor superior a todos os outros apresentados.

7.8 Ensaio de adsorção

O resultado para o ensaio de adsorção está apresentado na Figura 98 para a argila CAM 01 organofilizada.

Figura 98: Gráfico do ensaio de adsorção para a argila CAM 01 organofilizada.

A argila CAM 01 organofilizada adsorveu mais glicerina (8,88 g de material adsorvido/ g de material adsorvente e menos para o álcool metílico 1,28 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) enquanto que para todos os outros solventes manteve valores próximos de adsorção.

O resultado para o ensaio de adsorção está apresentado na Figura 99 para a argila CAM 02 organofilizada.

Figura 99: Gráfico do Ensaio de adsorção para a argila CAM 02 organofilizada.

A argila CAM 02 organofilizada adsorveu mais para o óleo de maracujá (2,84 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) e menos para a glicerina (0,68 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) enquanto que para todos os outros solventes manteve valores próximos de adsorção. Sendo que a grande diferença na adsorção foi apresentada pela glicerina que apresentou maior adsorção na argila CAM 01 organofilizada (8,88 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) enquanto que na argila CAM 02 organofilizada apresentou adsorção muito inferior (0,68 g de material adsorvido/ g de material adsorvente).

7.9 Caracterização textural – Método BET.

As argilas apresentaram comportamento esperado para argilas cauliníticas e não apresentaram nenhum padrão de adsorção.

A Tabela 37 apresenta os resultados obtidos para área superficial para as argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas.

Tabela 37: Resultados da área superficial.

Amostra	Área superficial (m ² /g)
CAM 01 Organofilizada	12,31
CAM 02 Organofilizada	5,46

Segundo Paiva *et al.* (2008) através da área superficial das argilas é possível avaliar transformações ocorridas nas argilas devido a organofilização.

Segundo Yilmaz *et al.* (2004) existe uma tendência de redução da área superficial das argilas quando são organofilizadas, porém, não foram encontradas explicações para tal comportamento.

Lopez *et al.* (2011) em seu trabalho sobre Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas contendo diferentes Teores do Surfactante Catiônico Brometo de Hexadeciltrimetilamônio, os resultados obtidos mostram que quanto maior a quantidade de sal utilizada menor serão as áreas superficiais obtidas, isso ocorre porque o surfactante impede a absorção de moléculas de N₂, este comportamento não foi observado nas argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas.

A argila CAM 01 organofilizada apresentou aumento da área superficial em relação à área superficial da argila CAM 01 bruta, o aumento da área superficial é o resultado da diminuição do efeito de aglomeração na superfície da argila, através do teste de inchamento de Foster também é possível observar a diminuição deste efeito, pois, a argila organofilizada apresenta melhora na dispersão.

Enquanto que a argila CAM 02 organofilizada apresentou pequeno aumento da área superficial em relação à argila CAM 02 beneficiada, neste caso o pequeno aumento da área superficial também é resultado da diminuição do efeito de aglomeração na superfície da argila, porém este efeito foi menos significativo para esta argila. No teste de inchamento de Foster para a argila CAM 02 também é possível observar a melhora na dispersão.

7.10 Reologia

Os gráficos das viscosidades das argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas foram feitos utilizando 2,5 g de hexametáfosfato de sódio Na₆(PO₃)₆, em 60% de massa pois só foi possível medir a viscosidade das argilas quando foi adicionado a quantidade máxima de hexametáfosfato de sódio Na₆(PO₃)₆.

O gráfico da tensão de cisalhamento pela deformação para a argila CAM 01 organofilizada está apresentado na figura 100.

Figura 100: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 01 organofilizada.

O gráfico da tensão de cisalhamento pela deformação para a argila CAM 02 organofilizada está apresentado na Figura 101.

Figura 101: Gráfico da Tensão de cisalhamento X Taxa de Deformação da argila CAM 02 organofilizada.

O comportamento observado foi que conforme o aumento da rotação a viscosidade também aumentou, o que provavelmente aconteceu foi um excesso de cargas presentes na suspensão causando a compressão da dupla camada elétrica

diminuindo a energia de repulsão favorecendo a formação de flocos e consequentemente aumentando a viscosidade.

As duas argilas organofilizadas apresentaram comportamento newtoniano, e a argila CAM 02 organofilizada apresentou valores maiores de viscosidade do que a argila CAM 01 organofilizada o mesmo comportamento foi observado nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Capítulo 8.
Comparação entre as
argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada e
CAM 01 e CAM 02 organofilizadas.

8. Comparação entre as argilas

A seguir será apresentada na Tabela 38 uma comparação dos principais resultados de cada caracterização realizada nas argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

Tabela 38: Comparação das propriedades entre as argilas CAM 01 bruta e CAM 02 beneficiada.

CARACTERIZAÇÕES	CAM 01	CAM 02
Umidade	3,7 %	2,7 %
Análise Química (Metais Pesados)	Mínima	Mínima
Fluorescência de raios X (SiO₂/ Al₂O₃)	18,74%	1,17%
Difração de raios X (DRX)	Caulinita e Quartzo	Caulinita e Mica
Microscopia estereoscópica	Coloração branca, com grãos opacos e com tamanhos variados.	Coloração branca, com grãos translúcidos (mica) com tamanhos variados.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Placas pseudo-hexagonais	Placas pseudo-hexagonais/booklest
Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	Al, Si e O	Al, Si, O, K, Ti e Fe
Espectroscopia na região do Infravermelho	Bandas correspondentes as argilas cauliníticas.	Bandas correspondentes as argilas cauliníticas.
CTC	7,9 mEq/100 g de argila	11,6 mEq/100 g de argila
Inchamento de Foster	Não inchamento e baixo inchamento (5ml óleo mineral)	Não inchamento e baixo inchamento (5ml óleo mineral)
Incorporação de solventes	Maior: 31,63 Azeite de oliva Menor: 7,03 Óleo de castanha	Maior: 41,61 Amêndoas doce Menor: 7,7 Óleo Natural
Ensaio de adsorção	Maior: 6,81 Glicerina Menor: 0,56 Óleo de mamona in natura	Maior: 6,26 Óleo de Mamona in natura Menor: 1,46 Láuril Éter sulfato de Sódio
Ensaio cerâmicos	Baixa resistência	Alta resistência

Caracterização textual – Método BET	9,58	5,18
Matéria orgânica - método de Walkley-Black	1,36% (solo arenoso)	0,90 % (solo arenoso)
Matéria orgânica - método gravimétrico	26,4 %	28,2%
Análise de Distribuição Granulométrica	Menos fina	Mais fina
Limite de plasticidade	Não Plástica	Altamente Plástica
Reologia	Newtoniano	Newtoniano

A seguir será apresentada na Tabela 39 a comparação entre os principais resultados de cada caracterização das argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizadas.

Tabela 39: Comparação das propriedades entre as argilas CAM 01 e CAM 02 organofilizada.

CARACTERIZAÇÕES	CAM 01	CAM 02
Difração de raios X (DRX)	$d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$	$d_{001} = 7,09 \text{ \AA}$
Microscopia estereoscópica	Coloração branca, com grãos opacos e com tamanhos variados.	Coloração branca, com grãos translúcidos (mica) com tamanhos variados.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Placas pseudo-hexagonais	Placas pseudo-hexagonais/booklest
Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	Al, Si, O e K	Al, Si, O e K
Espectroscopia na região do Infravermelho.	Banda correspondente a incorporação do sal quaternário na argila.	Banda correspondente a incorporação do sal quaternário na argila.
Inchamento de Foster	Melhora na dispersão.	Melhora na dispersão.
Incorporação de solventes	Maior: 27,10 Castanha do Pará Menor: 3,87 Óleo Natural	Maior: 62,61 Glicerina Menor: 9,5 Castanha do Pará

Ensaio de adsorção	Maior: 8,8 Glicerina Menor: 1,28 Álcool Metílico	Maior: 2,84 Óleo de Maracujá Menor: 0,68 Glicerina
Caracterização textual – Método BET	12,31	5,46
Análise de Distribuição Granulométrica	Menos fina	Mais fina
Reologia	Newtoniano	Newtoniano

Capitulo 9.

Conclusões

9. Conclusões

As duas argilas estudadas apresentaram como resultado de sua caracterização mineralógica e físico-química comportamento típico para argilas cauliníticas. As duas argilas apresentaram baixa perda de umidade. Não oferecem risco a saúde.

A fluorescência de raios X (FRX) para a argila CAM 01 bruta mostrou a alta porcentagem de quartzo presente nesta argila, enquanto que a argila CAM 02 beneficiada apresentou composição muito próxima da composição teórica das argilas cauliníticas.

A difração de raios X (DRX) mostrou que as duas argilas são compostas por caulinita, principal argilomineral encontrado em caulins, a argila CAM 01 bruta apresentou como principal mineral acessório o quartzo enquanto que a CAM 02 beneficiada apresentou mica como principal mineral acessório.

Na microscopia estereoscópica foi possível observar para a argila CAM 01 bruta a presença de grande quantidade de quartzo, além do formato tubular do quartzo também visto na microscopia eletrônica de varredura (MEV) esta argila apresentou coloração branca, com grãos opacos e com tamanhos variados, a argila CAM 02 beneficiada apresentou coloração branca, com grãos translúcidos (mica) com tamanhos variados.

A morfologia apresentada pelas duas argilas é compatível com a morfologia encontrada em argilas cauliníticas, pois as duas argilas apresentaram estrutura lamelar com placas pseudo-hexagonais e bordas irregulares, além de apresentar aglomerados de partículas com morfologia irregular e contornos bem definidos, porém na argila CAM 01 bruta pode ser observado também a morfologia referente a presença do mineral acessório quartzo e na argila CAM 02 beneficiada pode ser observada também a estrutura booklets, que é o empilhamento das placas.

Pela espectroscopia por energia dispersiva (EDS) as duas argilas apresentaram alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O) como principais constituintes, esses elementos são característicos em argilas cauliníticas.

O espectro na região do infravermelho para as duas argilas apresentou bandas características em argilas cauliníticas e as duas argilas apresentaram espectros semelhantes com pequenas diferenças nas posições das bandas.

A capacidade de troca catiônica (CTC) apresentadas pelas argilas ficou dentro da faixa apresentada para argilas cauliníticas (de 3 á 15 meq/100g de argila).

No teste de inchamento de Foster as duas argilas apresentaram comportamento semelhante, pois apresentaram baixo inchamento para o óleo mineral (5ml/g), enquanto que a CAM 02 beneficiada apresentou baixo inchamento também para os óleos de maracujá e pinho (3ml/g), para os outros solventes utilizados as duas argilas não apresentaram inchamento.

O teste de incorporação de solventes mostrou que a argila CAM 02 beneficiada possui maior capacidade de incorporação de solventes que a argila CAM 01 bruta, sendo que a argila CAM 01 bruta apresentou maior incorporação no óleo de azeite de oliva (31,63 g de solvente/100 g de argila) e menor incorporação para o óleo de castanha (7,03 g de solvente/100 g de argila), enquanto que a argila CAM 02 beneficiada apresentou maior incorporação para o óleo de amêndoas doce (41,61 g de solvente/100 g de argila) e menor incorporação para o óleo natural (7,07 g de solvente/100 g de argila).

No ensaio de adsorção a argila CAM 01 bruta adsorveu mais glicerina (6,81 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) e menos óleo de mamona in natura (0,56 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) e a argila CAM 02 beneficiada adsorveu mais para o óleo de mamona in natura (6,26 g de material adsorvido/ g de material adsorvente) e menos para o láuril éter sulfato de sódio (1,46 g de material adsorvido/ g de material adsorvente).

Os ensaios cerâmicos comprovaram que a argila CAM 01 bruta não apresenta boas propriedades mecânicas, devido a grande quantidade de quartzo e a argila CAM 02 beneficiada apresentou excelentes propriedades mecânicas.

A argila CAM 01 bruta apresentou maior área superficial do que a argila CAM 02 beneficiada.

A quantificação da matéria orgânica colocou as duas argilas na mesma classificação de solo arenoso.

Pela distribuição granulométrica ficou comprovado que a argila CAM 02 beneficiada é mais fina que a argila CAM 01 bruta, porém as duas argilas podem ser consideradas como argila de granulometria fina.

A argila CAM 01 bruta pode ser considerada não plástica e a argila CAM 02 beneficiada pode ser considerada altamente plástica.

As duas argilas apresentaram, nas condições de ensaio utilizadas, comportamento reológico newtoniano.

A análise térmica apresentou curvas de TG e DSC com perdas de massa e picos endotérmicos compatíveis com os encontrados em argilas cauliníticas.

A purificação da argila CAM 01 bruta foi eficiente, embora não tenha obtido a completa separação do argilomineral e dos minerais acessórios contidos na argila, a fase 2 apresentou maior quantidade de argilomineral do que a fase 1, isso ficou comprovado pela difração de raios X (DRX), o processo de purificação não modificou a morfologia apresentada pelas duas argilas e a granulometria não apresentou diferenças significativas.

A organofilização das argilas não ficou comprovada através da difração de raios X (DRX), porém apresentou um indicativo de que alguma interação ocorreu entre as argilas e o sal quaternário pelo aumento na intensidade dos pico, enquanto que o inchamento de Foster mostrou que as argilas apresentaram comportamento hidrofóbico e na espectroscopia na região do infravermelho foi possível afirmar que ocorreu a organofilização, pois foi possível observar o surgimento de bandas características do sal quaternário nos espectros das argilas.

As duas argilas organofilizadas apresentaram morfologia com contornos mais definidos e menos aglomerados de partículas do que as morfologias apresentadas pela argila bruta e beneficiada e na espectroscopia por energia dispersiva (EDS) as duas argilas apresentaram os mesmos elementos que as argilas antes da modificação.

A incorporação de solventes e o ensaio de adsorção feito nas argilas organofilizadas não apresentaram nenhum padrão em relação com as argilas não modificadas.

As duas argilas organofilizadas mostram um aumento na área superficial que ocorreu devido à diminuição dos aglomerados de argila.

As duas argilas organofilizadas também apresentaram comportamento reológico newtoniano.

Capítulo 10.

Sugestões para Trabalhos Futuros

10. Sugestões para trabalhos futuros

A seguir serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

- Microscopia de transmissão para diferenciar a caulinita da mica.
- Quantificar as quantidades de argilomineral e mineral acessório em cada argila.
- Análise térmica diferencial (DTA) nas argilas como recebidas e organofilizadas.
- Análise termogravimétrica (TG) nas argilas organofilizadas.
- Modificar as argilas com outro agente modificador e compara com os resultados das argilas modificadas com o sal quaternário.
- Melhorar o processo de purificação com maiores tempos de repouso para que ocorra a separação das fases e melhorar o modo de separação das fases.
- Aumentar a concentração de defloculante utilizado para estudar melhor o comportamento reológico das argilas.
- Obter nanocompósitos com a argila organofilizada.

Capítulo 11.

Referências

11. Referências

- ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. [S.l.]: Edgard Blucher Ltda, v. 1, 1973.
- AKOLEKAR, D.; CHAFE, A.; HOWE, R. F. The Transformation of kaolin to low-silica X zEOLITE, Zeolites. **Amsterdam**, v. 19, p. 359-365, 1997.
- ALVES, C. A. S. Geologia dos depósitos de caulim da Bacia do Capim, Nordeste do estado do Pará, Brasil. **VII Simpósio de geologia da Amazônia** , 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Methods of testing sorbent Performance of Absorbents - F716-82 , F726-99**.
- ANDRADE, F. L. F. et al. Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 14, p. 41-45, 2009.
- ARAUJO, R.; GOEDERT, W. J.; LACERDA, M. P. C. Qualidade de um solo sob diferentes usos e sob cerrado nativo. **Revista brasileira de ciências do solo**, v. 31, p. 1108-2007, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo, Detreminação do Índice de Plasticidade, Método de Ensaio – NBR 7180**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo, Detreminação do Índice do Limite de Liquidez, Método de Ensaio – NBR 6458**. Rio de Janeiro, 1984.
- AZEVEDO, L. K.; JACOBI, M. M.; SCHUSTER, R. H. Nova metodologia para obtenção de nanocompósitos elatoméricos a partir de látices comerciais e argila. **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009.
- BAILEY, S. W. **Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clays minerals**. [S.l.]: Am. Mineral, v. 65, 1980. 1-7 p.
- BERGAYA, F. **Hnadbook of Clay Science. Developments in Clay Sciense**. [S.l.]: Elsevier Ltd, v. 1, 2006.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 1. ed. [S.l.]: Developments in Clay Science, 2006. 1-1224 p.

BERTOLINO, L. C. et al. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim de Silvânia estado de Goiás. **Anuário do instituto de Geociências - UFRJ**, v. 32-2, p. 26-32, 2009.

BOTELHO, K. T. Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno. **Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, p. 68, 2006.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Cristal structures of clay mineral and their identification**. [S.l.]: Mineralogical Society, 1980.

BRISTOW, C. M. **Kaolin deposits of the United Kingdom of Great Britain and northern Ireland**. [S.l.]: Academic, v. 15, 1969.

BUNDY, W. M.; MURRAY, H. H.; HARVEY, C. C. The diverse Industrial Applications of Kaolin. **Kaolins Genesis and Utilizations**, p. 43-75, 1993.

CALARESI, A. C. M. A. Argila: matéria-prima para cerâmica popular três casos - Rio Real (BA), Apiaí (SP) e Taubaté (SP). **Tese de doutorado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2014.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 6. ed. [S.l.]: LTC Editora S.A, 1994.

CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244, 2003.

CARTER, D. L.; MORTLAND, M. M.; KEMPER, W. D. **Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods**. 2. ed. [S.l.]: Madison, Soil Science Society of America, 1986.

CARVALHO, E. A.; ALMEIDA, S. L. M. Caulim e carbonato de cálcio: Competição na Indústria de Papel. In: Estudos e Documentos. **Centro de Tecnologia Mineral**, v. 41, 1997.

CHEN, P.-Y.; LIN, M.-L.; ZHENG, Z. On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. **Applied Clay Science**, p. 1-25, 1997.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, p. 1083-1094, 2001.

CHURCHMAN, G. J.; BURKE, C. M. Properties of subsoil in relation to various measures of surface area and water content. **J. Sol Sci**, v. 42, p. 463-478, 1991.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Quimica nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

CORNELIS, K.; DUTROW, B. **Mineral Science**. 23. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2007.

CORRÊA, W. L. P. Contribuição à gênese e caracterização tecnológica das argilas da região de Uberaba, Minas Gerais. **Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2006.

COSTA, T. C. D. C. Obtenção e caracterização de nanopartículas de argilominerais. **Dissertação de Mestrado do Centro de ciências exatas da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.**, Natal, 2009.

CURTIN, D.; SMILLIE, G. W. Estimation of components of soil cation exchange capacity from measurements of specific surface and organic matter. **Soil. Sci. Soc. Am. J.**, v. 40, p. 461-462, 1976.

D.W. NELSON, L. E. S. Total carbon, organic carbon, and organic matter. **Soil science of american and american society of agronomy**, p. 961-1010, 1996.

DANA, E. S.; FORD, W. E. **A textbook of mineralogy**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1949. 851 p.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. [S.l.]: Brasil, Livros Técnicos e científicos, v. 2, 1976.

DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as an Estimate of Soil Organic Matter. **Soil Sci. Soc. Am. Proc**, v. 38, p. 347-353, 1974.

DELBEM, M. F. et al. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Química nova**, v. 33, p. 309-315, 2010.

DESIGNATIONS, S. M. O. T. S. P. (.-. F716-82;F726-99.

DÍAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofilizadas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75". **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 43201-43213, 1999.

DIXON, J. B. **Kaolin and serpentine group minerals**. 2. ed. [S.l.]: Madison, Soil Science Society of America, 1989.

DOUGLAS F. GALEZIA, C. L. N. Caracterização das Principais Argilas Utilizadas. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 7-12, 2005.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of Clay minerals II- Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **American Mineralogy**, v. 38, p. 994-1006, 1956.

FRANCA, V. V.; BUCHLER, P. M. Organoclays as adsorbents of organic compounds in residues. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 1998.

FREIRE, F. R.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B. D. Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Caulim do Rio Capim - PA. **XVI Jornada de Iniciação Científica - CETEM**, p. 174-180, 2013.

FREIRE, F. R.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B. D. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Silvânia- GO, visando a sua utilização industrial. **XVII Jornada de Iniciação Científica - CETEM** , p. 185-190.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química nova**, v. 26, p. 30-35, 2003.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, p. 761-767, 2001.

GATTO, A. et al. Comparação de Métodos de Determinação do carbono Orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo.**, v. 33, p. 735-740, 2009.

GOETTLER, L. A.; LEE, K. Y.; THAKKAR, H. Layered silicate reinforced polymer nanocomposites: development and applications. **Polymer Reviews**, v. 47, p. 291-317.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOVINDARAJU, K. Compilation of Working Values and Sample Description for 272. **Geostandards Newsletter**, v. 13, p. 1-113, 1989.

GREGG, W. T.; SUMMER, G. G. **Adsorption surface area and porosity**. New York: Academic, 1982.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1968.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, v. 58, p. 453-458, 2012.

HUANG, J. C. et al. Preparation and properties of montmorillonite/organo-soluble polyimide hybrid materials prepared by a one-step approach. **Polymer**, v. 36, p. 871-877, 2001.

IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração-. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 7. ed. [S.l.]: [s.n.], 2012.

JAING, M.-Q. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of hazardous materials**, v. 170, p. 332-339, 2009.

JAREK, F. et al. Characterization of Natural and Modified Clay to the Development of Polymeric Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, p. 124-131, 2011.

JOSÉ, C. L. V. et al. Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol. **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica.**, p. 1685-1695, 2002.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. Mineral surfaces and soil organic matter. **European Journal of Soil Science**, v. 54, p. 219-236, 2003.

KOMORI, Y. et al. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate. **Applied Clay Sci**, v. 15, p. 241-252, 1999.

KOTSCHOUBEY, B.; A.L.S. DUARTE, W. T. Cobertura bauxítica e origem do caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, Estado do Amapá. **Revista brasileira de geociencia** , v. 29, p. 331-338, 1999.

KUZVART, M. Aspects of Kaolin genesis. **Caulim Symposium**, 1997.

LABA, D. **Rheological properties of cosmetics and toiletries**. Now York: Marcel Deker, 1993.

LAGALY, G. Clay-organic interactions. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, p. 311-332, 1984.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, v. 123, p. 1-22, 2004.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, p. 19-26, 2002.

LIRA FILHO, D. P. D. **Perfil analítico da bentonita**. Ministério de Minas e Energia. [S.I.]: Departamento Nacional da produção mineral (DNPM), v. 4, 1973. 33 p.

LIU, S. Y.; BAI, K. Investigation on the historical records of kaolin. **Chin Ceram**, p. 141-170, 1982.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS CONTENDO DIFERENTES TEORES DO. **Química Nova**, v. 7, p. 1152-1156, 2011.

LUZ, A. B. **Estudos de Reoxidação e Redução de Ferro contido em caulins**. Universidade de São Paulo - USP. São Paulo. 1998.

LUZ, A. B. D. et al. **Rochas e minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; E.A. CARVALHO, L. C. B. **Rochas e minerais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 1995.

LUZ, B. A.; DAMASCENO, E. C. **Caulim: um mineral industrial importante**. [S.l.]: Centro de Tecnologia Mineral, v. 65, 1993.

MAGDOFF, F. Building soils for better crops:Organic matter management. **University of Negraska Press**, p. 433, 1992.

MAIA, A. A. B. et al. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeolita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

MAIA, A. A. B. et al. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeolita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

MARAGON, Â. A. D. S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/ Caulinita Funcionalizada**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2008.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1994.

MATOS, C. M. et al. Caracterização de uma argila utilizada em produtos cerâmicos industriais e cerâmica artística. **Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 194-202, 2013.

MAYER, L. M.; XING, B. Organic matter-surface area relationships in acid soils. **soil science society of america journal**, v. 65, p. 250-258, 2001.

MENEZES, R. R. et al. Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano. **Cerâmica**, v. 49, p. 120-127, 2003.

MENEZES, R. R. et al. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 53, p. 192-199, 2007.

METH, S.; MAURICIO, P. Partially exchanged organophilic bentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, p. 915-920, 2011.

MIDDEA, A. Inovação Tecnológica do Uso de Minerais na Agricultura. Caracterização de Amostra de Zeólita Natural. **Relatório de atividade Individual, RHAE, Centro de Tecnologia Mineral**, 2004.

MONTES, C. R. et al. GENESIS, MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF KAOLIN DEPOSITS OF THE JARI RIVER, AMAPÁ STATE, BRAZIL. **Clays and Clays Minerals**, 2002.

MOORE, D. M.; JR, R. C. R. **x-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2. ed. [S.I.]: Oxford University Press, 1997.

MORRI, P. E. et al. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências. **Revista Brasileira Geociências**, v. 29, p. 441-446, 1999.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. 6. ed. Now York: Prentice-Hall, Inc., 1992.

MOTTA, J. F. M. et al. As matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, p. 33-46, 2004.

MURRAY, H. H. Major Kaolin Processing Developments. **International Journal of Mineral Processing**, 1980.

MURRAY, H. H. **Clays**. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. [S.I.]: Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, 1986.

MURRAY, H. H. Overview - Clay Mineral Applications. **Applied Clay Science**, p. 379-395, 1991.

MURRAY, H. H. **Kaolins, kaolins and kaolins**. [S.l.]: The clay Minerals Society: Boulder, 1993.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectita and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207-221, 2000.

MURRAY, H. H.; KOBEL, J. E. Engineered clay products for the paper industry. **Applied Clay Science**, v. 28, p. 199-206, 2005.

NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 153-168, 2003.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. **Total carbon, organic, and organic matter**. In: Black, C.A.. [S.l.]: Methods of soil analysis. Part3. Chemical methods. Madison, Soil Science of america and american society of agronomy, 1996. 961-1010 p.

NEWMAN, A. C. D. Chemistry of clays and clay minerals. **Mineralogical Society**, p. 1-129, 1987.

NORTON, F. H. **Introdução a tecnologia das cerâmicas**. São Paulo: Editora da USP, 1973.

OADES, J. M. **An Introduction to organic matter in mineral soils**. In: Mineral environments. 2. ed. [S.l.]: SSSA Book Séries, 1996. 89-159 p.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

OPHEN, H. V. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley and sons, 1977.

PAIVA, L.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: Características, metodologia de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PAZ, S. P. A. D.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. D. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química nova**, v. 33, p. 579-583, 2010.

PERALTA-SÁNCHEZ, M. G. et al. Viabilidade do uso de argilas cauliníticas do quadrilátero ferrífero para a indústria cerâmica. **Cerâmica**, v. 57, p. 254-262, 2011.

PETERSEN, L. W. et al. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. **Soil Science**, p. 161-921, 1996.

PINNAVAIA, T. J.; G.W.BEAL. **Polymer-clay Nanocomposites**. [S.l.]: John Wiley, 2001.

PINTO, A. C. Estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento do couro contendo cromo. **Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**, São Paulo, p. 90, 2001.

PRASADA, M. S.; REID, K. J.; MURRIA, H. H. Kaolin: processing, properties and application. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 87-119, 1991.

PRUETT, R. J.; WEBB, H. L. **Clays and clays Minerals**. [S.l.]: [s.n.], v. 41, 1993. 514-519 p.

PULROLNIK, K. et al. Estoque de carbono e nitrogênio em frações lábeis e estáveis da matéria orgânica de solos sob eucalipto, pastagem e cerrado no Vale do Jequitinhonha - MG. **Revista brasileira de ciência e solo**, v. 33, p. 1125-1136, 2009.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenamento de grãos**. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1986.

RAIJ, B. V. et al. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. **rev. e atual. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC**, n. 2, p. 285, 1997.

REDDING, A. Z. et al. Organoclay sorption of benzena as a function of total organ carbon content. **Journal of Colloid and Interface Science.**, v. 250, p. 250-261, 2002.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Borracha Natural e Nanocompósitos com Argila. **Quimica Nova**, v. 32, p. 818-826, 2009.

ROCHA, T. L. A. C. et al. Study on rubber blands: Influencce of epoxidation on phase morphology and interphase. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 2377-2384, 2007.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, p. 190-196, 2004.

ROSEN, M. J. **Surfactant and Interfacial Phenomena**. 2. ed. [S.l.]: Wiley Interscience, 1989.

SABEDOT, S. **O uso de espectro-colorimetria para a seletividade na lavra e o tratamento da jazida Morro do Felipe (AP)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [S.l.]. 1997.

SAMBATTI, J. A. et al. Relações entre a substituição isomérfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 26, p. 117-124, 2002.

SANTOS, F. L. D.; MACIEL, G. D. F.; MORAES, V. M. D. Evolução de Frentes de Lama em Canais – Parte I: Uma Proposta Reológica de. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 8, 2003.

SANTOS, P. D. S. Características físico-químicas e tecnológicos de caulins nacionais utilizados como cargas reforçadoras de borracha. **Cerâmica**, v. 12, p. 243-258, 1966.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 1. ed. [S.l.]: Edgard Blucher Ltda, v. 2, 1975.

SANTOS, P. D. S. **Tecnologia de argilas**. [S.l.]: Edgard Blucher Ltda, v. 1, 1975.

SENA, G. L. S.; MÁRTIRES, A. C. **Caulim. Sumário Mineral Brasileiro**. [S.l.]: Departamento Nacal de Produção Mineral - DNPM, 2007.

SENA, S. Mica e o argmatolito. **LAMIL - Lage Minérios**, 2007.

SILVA, A. A. Novos catalisadores a base de argilas para a produção do Biodiesel.. **Tese de Doutorado Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, 2008.

SILVA, A. C. M. A. D. et al. Estudo de uma nova aplicação de uma argila vermelha de caruaru. **Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica.**, p. 203-212, 2013.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; JÚNIOR, J. D. S. A. Métodos de quantificação da Matéria Orgânica do Solo. **Revista Universidade Alfenas**, Alfenas, v. 5, p. 21-26, 1999.

SILVA, A. L. S. D.; LUTCKMEIER, R.; LUCIANE K. DE AZEVEDO, M. A. M. J. Influencia do processo de incorporação de argila sobre as propriedades de vulcanizados de borracha natural e borracha epoxidada. **11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 4509-4514, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclita organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de materiais e processos.**, v. 3, p. 1-11, 2008.

SILVA, F. C. Centro Nacional de pesquisa de solos, Plantas e fertilizantes - EMBRAPA. **EMBRAPA Informática Agropecuária**, p. 370, 1999.

SILVA, S. P. D. Caulim. **Balanço Mineral Brasileiro**, p. 1-13, 2001.

SILVA, W. L. L. D. Otimização do processo de adsorção de azul de metileno em zeólita A sintetizada a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás – GO. **Dissertação de Mestrado do Departamento de Recursos Minerais do Instituto de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de Mato Grosso**, Cuiabá, 2013.

SOEIRO, E. R. **Sumário Mineral 2013**. [S.l.]: DNPM/PA, v. 33, 2014.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. [S.l.]: LCT, v. 1, 2008.

SOUZA, A. E. et al. Adição de rocha sedimentar às argilas cauliníticas: influência no processo de sinterização. **Cerâmica**, v. 59, p. 147-155, 2013.

TOLEDO, S. P.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns Caulins e “Ball Clays” de Santa Catarina. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 19-25, 2003.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of industrial chemistry**. 5. ed. [S.l.]: [s.n.], v. A7, 1986.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. [S.l.]: Rapra Technologi Ltd, v. 2, 2004.

VALADARES, L. F.; LEITE, C. A. P.; GALEMBERK, F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. **Polymer (Guildford)**, n. 47, p. 672-678, 2006.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectitas organofílicas. **Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**, São Paulo, 1994.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. **Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**, São Paulo, p. 256, 1994.

VIANA, M. M. G. R. Estudo em escala de laboratório da adsorção de componentes orgânicos do vinhoto em argila organofílica. **Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**, São Paulo, p. 89, 2001.

VIANNA, M. M. G. R. et al. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como solventes de hidrocarbonetos. **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica.**, p. 1860-1871, 2002.

VIEIRA, C. M. F. et al. Características e efeito da fração granulométrica **Cerâmica**, v. 53, p. 249-254, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M. Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 319-323, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A. D.; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 50, p. 254-260, 2004.

WEISS, A.; THIELEPAPE, W.; ORTH, H. Proc. Int. Clay Conf. **Israel University Press**, v. 1, p. 277-293, 1966.

WILSON, R. I. Kaolin and halloysite deposits of China. **Clay Minerals**, v. 39, p. 1-15, 2004.

XU, H. et al. Stability of the compounds obtained by intercalating potassium acetate molecules into kaolinite from coal measures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 24-28, 2011.

XU, H.; S.J, J.; DEVENTER, V. Microestrutural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. **Cement and concrete research**, v. 32, p. 1705-1716, 2002.

YAHAYA, L. E.; ADEBOWALE, K. O.; MENON, A. R. R. Mechanical properties of organomodified Kaolin/natural rubber vulcanizates. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 283-288, 2009.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 223-228, 2004.