

**MARIA ADRIANA FRAIHA MONTEIRO**

**Estudos Visando a Valorização das Argilas Esmectíticas do  
Município de Boa Vista – Estado da Paraíba**

**CONSULTA  
FT-2947  
Ed.rev.**

**São Paulo**

**2011**

*OK*

**MARIA ADRIANA FRAIHA MONTEIRO**

**Estudos Visando a Valorização das Argilas Esmectíticas do  
Município de Boa Vista – Estado da Paraíba**

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

Área de concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz

São Paulo

2011

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico este trabalho a minha família**

**Aos meus queridos pais Walter (in memorian) e Cida, meus educadores e professores na escola da vida.**

**À minha irmã Claudia pela amizade e companhia durante toda minha vida.**

**Ao meu marido Eduardo, companheiro e fonte inspiradora.**

## MENSAGEM

*"O futuro tem muitos nomes. Para os Fracos, ele é o inatingível. Para os temerosos, é o desconhecido. Para os corajosos, é a chance"*  
Victor Hugo (1802 / 1885)

*"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar, não apenas planejar, mas também acreditar."*  
Anatole France (1844 / 1924)

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, a Deus, pela oportunidade de concluir mais um sonho na minha vida, cuidando e promovendo tudo que foi necessário para a conclusão deste projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz, pela confiança e incentivo na realização deste trabalho, pelo apoio, compreensão e pela amizade durante toda a fase de desenvolvimento da pesquisa.

Aos membros da Banca Examinadora por gentilmente terem aceitado ao convite.

Ao prof. Dr. Douglas Gouveia, coordenador da pós-graduação da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela realização dos ensaios Infra-vermelho, e também pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Aos professores do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol): Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos, Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho, Prof. Dr. Samuel Toffoli, Prof. Dr. Hélio Wiebeck e Prof. Dr. Pedro Maurício Büchler.

A todos os professores da Escola Politécnica de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que muito me ajudaram, seja com conhecimentos, palavras, gestos, atitudes ou o silêncio.

Ao prof. Dr. Antonio Hortêncio Munhoz Junior da Universidade Presbiteriana Mackenzie pela realização das análises térmicas e pela participação e valiosas sugestões no Exame de Qualificação.

A todos docentes e discentes que compõe este ambiente “confuso” e “inquieta”, questionador do conhecimento, plural em pensamento e formação, e por estas características, tão favorável ao aprendizado.

Ao corpo técnico e administrativo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo EPUSP que colaborou na execução deste trabalho e facilitou as demais atividades que desenvolvi nesta instituição.

Aos técnicos do LMPSol, Valquíria Kozievitch e Wilson Maia pelo apoio técnico e convivência. Em especial à técnica Valquíria pela realização dos ensaios de difração de raios-X e pela amizade.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro/PMT/EPUSP), nas pessoas do Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin e Vinícius Freire pela realização das microscopias eletrônicas.

Aos amigos do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol): Alcídio Ribeiro, Edemarino, Guilherme Cortés, Kilça Tanaka, Kleberson Ricardo, Maria das Graças, Nelma Albanez, Pedro Garcia Lins, Priscila Anadão, Renata Kobayashi, Sérgio Forini e Shirley Cosin que sempre serão especiais e já fazem parte da minha vida.

Em especial à amiga Kilça Tanaka pelo agradável convívio diário, pelo carinho e amizade incondicional que nos uniu em todos os momentos: fáceis e difíceis. A você minha eterna amizade!

Aos meus pais Walter (in memorian) e Cida pela segurança, respeito, proteção e amor. À minha irmã Claudia, meu cunhado Rogério e meus sobrinhos Rafael e Renan pelo apoio de hoje e sempre. À minha avó Sônia pelas orações, sempre acompanhando meus passos com dedicação e carinho.

Ao meu marido Eduardo pela dedicação, paciência, carinho e apoio nos momentos mais difíceis, não me deixando desistir frente aos obstáculos. A você, Eduardo, todo meu amor e gratidão!

À minha sogra Ilsa, meus cunhados e sobrinhos, pelo apoio e incentivo na busca dos meus ideais.

Aos meus cunhados Ignácio, Marlisa, Alice, Allan, Marcelo e Márcia, que apesar da distância, sei que sempre torceram pela minha felicidade.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

A Clariant do Brasil pelo fornecimento dos sais quaternários de amônio.

A Bentonit União Nordeste pela doação da Matéria-Prima indispensável pela realização da pesquisa.

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

As argilas esmectíticas têm sido utilizadas em diversas aplicações devido as suas excelentes propriedades física, química e estrutural. O Estado da Paraíba possui jazidas de argilas esmectíticas utilizadas em diversos setores, porém a constante exploração da região tem conduzido ao esgotamento de grande parte das jazidas, restando apenas variedades conhecidas como de “difícil inchamento em água”, que por apresentarem baixos inchamentos em água após serem submetidas a tratamentos de troca catiônica por sódio das argilas no estado natural, possuem baixo valor comercial, sendo pouco exploradas. O objetivo deste trabalho foi caracterizar fisicamente e mineralogicamente cinco argilas esmectíticas (naturais e modificadas) provenientes de jazidas localizadas no município de Boa Vista, Estado da Paraíba. As argilas naturais foram transformadas em sódicas por reação com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e também foram modificadas com sais quaternários de amônio para obter argilas organofílicas. Estas argilas apresentam afinidade por compostos orgânicos o que permite seu uso para remediação de áreas contaminadas. As argilas naturais e modificadas foram caracterizadas através da difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de Varredura. Adicionalmente, o potencial para remoção de compostos orgânicos foi verificado pelo teste de inchamento de Foster e pela capacidade de adsorção de compostos orgânicos. Os resultados obtidos pelos difratogramas de raios-X e por espectroscopia na região do infravermelho concordam com resultados obtidos para argilas da região da Boa Vista. Algumas argilas organofílicas apresentaram, nos testes de Foster, altos inchamentos em tolueno, gasolina e em hexano, bem como elevada capacidade de adsorção de compostos orgânicos, proporcionando potenciais aplicações em remediação ambiental.

**Palavras-chave:** esmectitas, argilas organofílicas, Foster, adsorção, sal quaternário de amônio, remediação ambiental.

## ABSTRACT

Smectitic clays have been used for several purposes due to their excellent physical, chemical and structural properties. The State of Paraíba, Brazil, has several smectitic clay deposits commercially used in many technological sectors. However, the constant mineral exploration at the site has led to the exhaustion of the deposits. What remains are only varieties known as “difficult swelling in water”, which presents low swelling in water after being subjected to treatment of cationic exchanging for sodium of natural clays, which has low commercial value and is not being explored at this moment. The aim of this work was to characterize physically and mineralogically five smectite clays (naturals and modified) produced from deposits located in the city of Boa Vista, State of Paraíba. The natural clays were transformed into sodium smectite by the reaction with concentrated  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution and also were modified with quaternary ammonium salts to obtain organophilic clays. These clays have affinity for organic compounds allowing its use for environmental remediation. The natural and modified clays were characterized by use of X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy. Additionally, the potential for removal of organic compounds was verified by Foster swelling tests and by adsorption of these compounds for smectite clays. The results obtained for X-ray diffractograms and for infrared spectra agree with the ones gained to clays of Boa Vista. Several clays present high swelling on Foster tests in hexane, toluene and gasoline as well as high capacity of absorption of organic compounds, providing potential applications in environmental remediation.

**Keywords:** Smectites, organoclays, Foster, adsorption, quaternary ammonium salt, environmental remediation.



# SUMÁRIO

## Lista de Tabelas

## Lista de Figuras

### 1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução.....	21
1.2. Objetivos Geral e Específicos.....	26

### 2. Revisão da Literatura

2.1. Argilas.....	28
2.2. Argilominerais.....	29
2.2.1. Definição.....	29
2.2.2. Classificação.....	31
2.2.3. Propriedades.....	35
2.2.4. Aplicações.....	37
2.3. Argilominerais Esmectíticos.....	39
2.3.1. Comportamento de Bentonitas em meio aquoso.....	41
2.3.1.1. Bentonitas que incham em água.....	42
2.3.1.2. Bentonitas que não incham em água.....	42
2.3.2. Aplicação das esmectitas.....	43
2.4. Bentonitas Organofílicas e Seus Usos.....	46
2.5. Aspectos Econômicos das Bentonitas.....	53
2.5.1. Oferta Mundial e Nacional.....	53
2.5.2. Produção Interna.....	54
2.5.3. Importação.....	55
2.5.4. Exportação.....	55
2.5.5. Consumo Interno.....	56

### **3. Materiais e Métodos**

3.1. Materiais.....	58
3.1.1. Argila.....	58
3.1.2. Sais quaternários de amônio.....	58
3.1.3. Meios orgânicos para os Ensaios de Foster.....	59
3.1.4. Compostos diversos.....	60
3.2. Métodos.....	60
3.2.1. Preparação de argilas sódicas.....	61
3.2.2. Purificação das argilas.....	62
3.2.2.1. Determinação da quantidade ótima de defloculante.....	62
3.2.2.2. Purificação.....	62
3.2.3. Preparação de argilas organofílicas.....	64
3.2.4. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica – CTC.....	65
3.2.5. Teste de Inchamento de Foster.....	67
3.3. Caracterização das Bentonitas.....	68
3.3.1. Análise Química.....	69
3.3.2. Umidade.....	70
3.3.3. Cor.....	70
3.3.4. Difração de Raios-X.....	72
3.3.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	73
3.3.6. Análise Térmica.....	74
3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
3.3.8. Propriedades Mecânicas.....	76
3.3.9. Ensaios de Adsorção.....	78

### **4. Resultados e Discussão**

4.1. Análise Química.....	81
4.2. Umidade.....	83
4.3. Cor.....	83
4.4. Purificação das Argilas.....	85
4.4.1. Quantidade ótima de defloculante.....	85

4.4.2. Grau de Pureza das Argilas.....	87
4.5. Capacidade de Troca Catiônica – CTC.....	87
4.6. Difração de raios-X.....	88
4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	110
4.8. Análise Térmica.....	126
4.9. Microscopia Eletrônica de varredura.....	143
4.10. Propriedades Mecânicas.....	150
4.11. Inchamento de Foster.....	152
4.12. Ensaio de Adsorção.....	162
<b>5. Considerações Finais</b>	
5.1. Conclusão.....	175
5.2. Sugestões para Pesquisas Futuras.....	178
<b>6. Referências</b>	
Referências bibliográficas.....	179

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1-</b> Distinção e semelhanças entre argila e argilomineral.....	31
<b>Tabela 2.2 -</b> Classificação segundo tipo e grupo dos argilominerais.....	34
<b>Tabela 2.3 -</b> Argilominerais mais importantes industrialmente.....	39
<b>Tabela 2.4 -</b> Relação de usos industriais de argilas esmectíticas organofílicas.....	52
<b>Tabela 2.5 -</b> Ranking das maiores reservas e produções mundiais em 2007.....	54
<b>Tabela 3.1 -</b> Principais transições que ocorrem na análise térmica diferencial.....	75
<b>Tabela 4.1 -</b> Composição química (% em massa) das argilas A a E obtidas por fluorescência de raios-X.....	81
<b>Tabela 4.2 -</b> Teor de umidade das argilas naturais.....	83
<b>Tabela 4.3 -</b> Teores percentuais da fração argila e massa do resíduo seco retido na peneira após filtração em peneira # 325 para a argila D em diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	86
<b>Tabela 4.4 -</b> Teores percentuais da fração argila e massa do resíduo seco retido na peneira após filtração em peneira #325 com adição de 100meq $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 100 g de argila.....	86
<b>Tabela 4.5 –</b> Porcentagem de partículas com tamanho inferior a 2 $\mu\text{m}$ das argilas analisadas.....	87
<b>Tabela 4.6 -</b> CTC das argilas esmectíticas sódicas.....	87
<b>Tabela 4.7-</b> Dados de difração para as argilas A a E, com distancias interplanares em $\text{Å}$ ... 89	89
<b>Tabela 4.8-</b> Distância interplanar basal, $d_{(001)}$ , das argilas naturais e sódicas.....	105
<b>Tabela 4.9 –</b> Distâncias interplanares $d_{(001)}$ ( $\text{Å}$ ) das argilas A a E naturais e organofilizadas.....	108
<b>Tabela 4. 10 -</b> Temperaturas registradas ( $^{\circ}\text{C}$ ) das transformações térmicas para as argilas naturais A a E.....	129
<b>Tabela 4.11-</b> Perdas de massa percentuais registradas a partir da curva termogravimétrica das argilas naturais A a E.....	129
<b>Tabela 4.12 -</b> Temperaturas das principais transições das análises térmicas diferenciais das argilas organofílicas A a E.....	141

<b>Tabela 4.13</b> - Perdas de massa percentuais registradas a partir da curva termogravimétrica das argilas organofílicas A a E.....	142
<b>Tabela 4.14</b> - Resultados Propriedades Cerâmicas das argilas queimadas a 950°C.....	151
<b>Tabela 4.15</b> - Resultados da TRF (MPa) para as argilas em diferentes temperaturas.....	151

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1-</b> Mapa político do Brasil com a localização do Estado da Paraíba.....	23
<b>Figura 1.2-</b> Divisão política do Estado da Paraíba e principais jazidas de argila e empresas do setor cerâmico.....	23
<b>Figura 2.1</b> – (a) Estrutura do tetraedro de $\text{SiO}_4$ , (b) da malha hexagonal formada pela união dos tetraedros e (c) da folha de tetraedros.....	32
<b>Figura 2.2</b> – Estrutura do octaedro de Al e da folha de octaedros.....	32
<b>Figura 2.3</b> – Camada estrutural básica dos argilominerais 1:1.....	33
<b>Figura 2.4</b> – Camada estrutural básica 2:1.....	33
<b>Figura 2.5</b> – Classificação geral de grupos e subgrupos dos argilominerais.....	35
<b>Figura 2.6</b> – Microestrutura da Montmorilonita.....	40
<b>Figura 2.7</b> – Estrutura cristalina das argilas esmectíticas.....	41
<b>Figura 2.8</b> - Representação esquemática de um geocomposto de bentonita.....	45
<b>Figura 2.9</b> – Possíveis formas de união da argila com a geomembrana nos geocompostos.....	46
<b>Figura 2.10</b> - Esquema de troca de cátions em argila sódica.....	48
<b>Figura 2.11</b> – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas (a) esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura da argila monocatiônica sódica; e (c) esquema de argila organofílica.....	49
<b>Figura 2.12</b> – Diferença no espaçamento basal ( $d_{001}$ ) de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal.....	49
<b>Figura 3.1</b> - Fluxograma do processo de sodificação das argilas.....	61
<b>Figura 3.2</b> - Fluxograma do processo de purificação das argilas.....	63
<b>Figura 3.3</b> – Fluxograma da preparação de argilas organofílicas a partir da argila natural policatiônica.....	65
<b>Figura 3.4</b> – Esquema de destilação de Kjeldahl.....	66
<b>Figura 3.5</b> - Aparelho de Kjeldahl.....	67
<b>Figura 4.1</b> - Análise química semi-quantitativa por EDS das argilas A a E no estado natural.....	82
<b>Figura 4.2</b> - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila A, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C.....	83
<b>Figura 4.3</b> - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila B, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C.....	84
<b>Figura 4.4</b> - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila C, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C.....	84

<b>Figura 4.5 - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila D, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C.....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 4.6 – Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila E, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C.....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 4.7 - Difratoograma da amostra A no estado natural.....</b>	<b>90</b>
<b>Figura 4.8 - Difratoograma da amostra B no estado natural.....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 4.9 - Difratoograma da amostra C no estado natural.....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 4.10 - Difratoograma da amostra D no estado natural.....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 4.11 - Difratoograma da amostra E no estado natural.....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 4.12 - Difratoograma da argila A natural e purificada.....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 4.13 - Difratoograma da argila B natural e purificada.....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 4.14 - Difratoograma da argila C natural e purificada.....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 4.15 - Difratoograma da argila D natural e purificada.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.16 - Difratoograma da amostra A natural e tratada com glicerina.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 4.17 - Difratoograma da amostra B natural e tratada com glicerina.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 4.18 - Difratoograma da amostra C natural e tratada com glicerina.....</b>	<b>97</b>
<b>Figura 4.19 - Difratoograma da amostra D natural e tratada com glicerina.....</b>	<b>97</b>
<b>Figura 4.20 - Difratoograma da amostra E natural e tratada com glicerina.....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 4.21 - Difratoograma da amostra A natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500°C.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 4.22 - Difratoograma da amostra B natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 4.23 - Difratoograma da amostra C natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 4.24 - Difratoograma da amostra D natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 4.25 - Difratoograma da amostra E natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500°C.....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.26 - Difratoograma da amostra A natural e tratada com carbonato de sódio.....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 4.27 - Difratoograma da amostra B natural e tratada com carbonato de sódio.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 4.28 - Difratoograma da amostra C natural e tratada com carbonato de sódio.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 4.29 - Difratoograma da amostra D natural e tratada com carbonato de sódio.....</b>	<b>104</b>
<b>Figura 4.30 - Difratoograma da amostra E natural e tratada com carbonato de sódio.....</b>	<b>104</b>
<b>Figura 4.31 - Difratoograma da amostra A natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.....</b>	<b>106</b>
<b>Figura 4.32 - Difratoograma da amostra B natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.....</b>	<b>106</b>
<b>Figura 4.33 - Difratoograma da amostra C natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.....</b>	<b>107</b>
<b>Figura 4.34 - Difratoograma da amostra D natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.....</b>	<b>107</b>

<b>Figura 4.35</b> - Difratoograma da amostra E natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.....	108
<b>Figura 4.36</b> - Orientações de íons alquilamônio entre as galerias da argila.....	109
<b>Figura 4.37</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra A no estado natural.....	110
<b>Figura 4.38</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra B no estado natural.....	111
<b>Figura 4.39</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra C no estado natural.....	111
<b>Figura 4.40</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra D no estado natural.....	112
<b>Figura 4.41</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra E no estado natural.....	112
<b>Figura 4.42</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra A no estado natural, 110, 350 e 500 °C.....	114
<b>Figura 4.43</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra B no estado natural, 110, 350 e 500 °C.....	114
<b>Figura 4.44</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra C no estado natural, 110, 350 e 500 °C.....	115
<b>Figura 4.45</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra D no estado natural, 110, 350 e 500 °C.....	115
<b>Figura 4.46</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra E no estado natural, 110, 350 e 500 °C.....	116
<b>Figura 4.47</b> - Espectro de absorção IR da amostra A na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.....	117
<b>Figura 4.48</b> - Espectro de absorção IR da amostra B na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.....	117
<b>Figura 4.49</b> - Espectro de absorção IR da amostra C na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.....	118
<b>Figura 4.50</b> - Espectro de absorção IR da amostra D na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.....	118
<b>Figura 4.51</b> - Espectro de absorção IR da amostra A na forma natural e sódica.....	119
<b>Figura 4.52</b> - Espectro de absorção IR da amostra B na forma natural e sódica.....	120
<b>Figura 4.53</b> - Espectro de absorção IR da amostra C na forma natural e sódica.....	120
<b>Figura 4.54</b> - Espectro de absorção IR da amostra D na forma natural e sódica.....	121
<b>Figura 4.55</b> - Espectro de absorção IR da amostra E na forma natural e sódica.....	121



<b>Figura 4.56</b> - Espectro de absorção IR da amostra A com os sais quaternários de amônio.....	122
<b>Figura 4.57</b> – Espectro de absorção IR da amostra B com os sais quaternários de amônio.....	123
<b>Figura 4.58</b> - Espectro de absorção IR da amostra C com os sais quaternários de amônio.....	123
<b>Figura 4.59</b> - Espectro de absorção IR da amostra D com os sais quaternários de amônio.....	124
<b>Figura 4.60</b> - Espectro de absorção IR da amostra E com os sais quaternários de amônio.....	124
<b>Figura 4.61</b> - Curvas TG, DTG e DTA da argila A no estado natural.....	126
<b>Figura 4.62</b> - Curvas TG, DTG e DTA da argila B no estado natural.....	126
<b>Figura 4.63</b> - Curvas TG, DTG e DTA da argila C no estado natural.....	127
<b>Figura 4.64</b> - Curvas TG, DTG e DTA da argila D no estado natural.....	127
<b>Figura 4.65</b> - Curvas TG, DTG e DTA da argila E no estado natural.....	128
<b>Figura 4.66</b> - Curvas DTA e TG da argila A tratada com sal CTAC 50.....	130
<b>Figura 4.67</b> - Curvas DTA e TG da argila B tratada com sal CTAC 50.....	131
<b>Figura 4.68</b> - Curvas DTA e TG da argila C tratada com sal CTAC 50.....	132
<b>Figura 4.69</b> - Curvas DTA e TG da argila D tratada com sal CTAC 50.....	133
<b>Figura 4.70</b> - Curvas DTA e TG da argila E tratada com sal CTAC 50.....	134
<b>Figura 4.71</b> - Curvas DTA e TG da argila A tratada com sal Dodigen.....	135
<b>Figura 4.72</b> - Curvas DTA e TG da argila B tratada com sal Dodigen.....	136
<b>Figura 4.73</b> - Curvas DTA e TG da argila C tratada com sal Dodigen.....	137
<b>Figura 4.74</b> - Curvas DTA e TG da argila D tratada com sal Dodigen.....	138
<b>Figura 4.75</b> - Curvas DTA e TG da argila E tratada com sal Dodigen.....	139
<b>Figura 4.76</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila A, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	143
<b>Figura 4.77</b> – Microscopia eletrônica de varredura da argila B, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	144
<b>Figura 4.78</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila C, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	144
<b>Figura 4.79</b> – Microscopia eletrônica de varredura da argila D, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	144
<b>Figura 4.80</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila E, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	144
<b>Figura 4.81</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila A após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	145

<b>Figura 4.82</b> – Microscopia eletrônica de varredura da argila B após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	146
<b>Figura 4.83</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila C após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	146
<b>Figura 4.84</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila D após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	146
<b>Figura 4.85</b> – Microscopia eletrônica de varredura da argila E após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	147
<b>Figura 4.86</b> – Microscopia eletrônica de varredura da argila A após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	147
<b>Figura 4.87</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila B após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	147
<b>Figura 4.88</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila C após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	147
<b>Figura 4.89</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila D após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	148
<b>Figura 4.90</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila E após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	148
<b>Figura 4.91</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila A após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	148
<b>Figura 4.92</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila B após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	148
<b>Figura 4.93</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila C após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	149
<b>Figura 4.94</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila D após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	149
<b>Figura 4.95</b> - Microscopia eletrônica de varredura da argila E após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes.....	149
<b>Figura 4.96</b> - Corpos de prova das argilas A a E, secos a 110 °C e queimados a 500 e 950 °C.....	150
<b>Figura 4.97</b> – Inchamento de Foster para as argilas A a E no estado natural após 24 e 48 horas.....	153
<b>Figura 4.98</b> - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com carbonato de sódio após 24 e 48 horas.....	153
<b>Figura 4.99</b> - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com CTAC 50 após 24 e 48 horas.....	154

<b>Figura 4.100</b> - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com Dodigen após 24 e 48 horas.....	154
<b>Figura 4.101</b> - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com Praepagen após 24 e 48 horas.....	155
<b>Figura 4.102</b> - Inchamento de Foster em álcool etílico para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	156
<b>Figura 4.103</b> - Inchamento de Foster em álcool metílico para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	156
<b>Figura 4.104</b> - Inchamento de Foster em tolueno para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	157
<b>Figura 4.105</b> - Inchamento de Foster em gasolina para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	157
<b>Figura 4.106</b> - Inchamento de Foster em querosene para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	158
<b>Figura 4.107</b> - Inchamento de Foster em óleo soja para as argilas naturais e modificadas após 24 e 48 horas.....	158
<b>Figura 4.108</b> - Inchamento de Foster em água destilada para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	158
<b>Figura 4.109</b> - Inchamento de Foster em acetona para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	159
<b>Figura 4.110</b> - Inchamento de Foster em hexano para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	160
<b>Figura 4.111</b> - Inchamento de Foster em anilina para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.....	160
<b>Figura 4.112</b> - Adsorção das argilas A a E no estado natural.....	162
<b>Figura 4.113</b> - Adsorção das argilas A a E após tratamento com $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	162
<b>Figura 4.114</b> - Adsorção das argilas organofílicas A a E tratadas com sal CTAC 50.....	163
<b>Figura 4.115</b> - Adsorção das argilas organofílicas A a E tratadas com sal Dodigen.....	163
<b>Figura 4.116</b> - Adsorção das argilas organofílicas A a E tratadas com sal Praepagen.....	163
<b>Figura 4.117</b> - Adsorção em álcool etílico para as argilas naturais e modificadas.....	165
<b>Figura 4.118</b> - Adsorção em álcool metílico para as argilas naturais e modificadas.....	165
<b>Figura 4.119</b> - Adsorção em tolueno para as argilas naturais e modificadas.....	166
<b>Figura 4.120</b> - Adsorção em gasolina para as argilas naturais e modificadas.....	166
<b>Figura 4.121</b> - Adsorção em querosene para as argilas naturais e modificadas.....	166

<b>Figura 4.122</b> - Adsorção em óleo de soja para as argilas naturais e modificadas.....	167
<b>Figura 4.123</b> - Adsorção em água destilada para as argilas naturais e modificadas.....	167
<b>Figura 4.124</b> - Adsorção em acetona para as argilas naturais e modificadas.....	167
<b>Figura 4.125</b> - Adsorção em hexano para as argilas naturais e modificadas.....	168
<b>Figura 4.126</b> - Adsorção em anilina para as argilas naturais e modificadas.....	168
<b>Figura 4.127</b> - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster e Adsorção das argilas A a E em álcool etílico, álcool metílico e tolueno conforme indicadas no gráfico.....	170
<b>Figura 4.128</b> - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster e Adsorção das argilas A a E em gasolina, querosene e óleo de soja conforme indicadas no gráfico.....	171
<b>Figura 4.129</b> - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster e Adsorção das argilas A a E em água destilada, acetona e hexano conforme indicadas no gráfico.....	172
<b>Figura 4.130</b> - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster e Adsorção das argilas A a E em anilina.....	173

# CAPÍTULO 1

## Introdução e Objetivos

## 1. Introdução e Objetivos

### 1.1. Introdução

A utilização de argila remonta desde o princípio da civilização, ao satisfazer as necessidades de habitação, alimentação, vestuário e estética da humanidade.

Argilas são rochas constituídas principalmente por silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio e outros minerais, além de matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$ .

Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas (denominado antigamente como "Grupo das Montmorilonitas"), independentemente de sua origem ou ocorrência. As principais propriedades tecnológicas das bentonitas são o potencial de atingir alto poder de inchamento (até 20 vezes seu volume inicial) com distâncias interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ), elevada capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g de argila, permitindo o desenvolvimento de produtos nas mais variadas áreas (SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas bentoníticas podem conter outros argilominerais, além das esmectitas, tais como, illita, clorita e, eventualmente, caulinita devido à interstratificação entre membros da família das esmectitas o que muito provavelmente influencia nas suas propriedades reológicas.

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, elevado grau de substituição isomórfica, o que, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas, origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas principalmente por cátions interlamelares. De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, podem ocorrer argilas esmectíticas monocatiônicas ou policatiônicas, com predominância de um cátion ou não. Tecnicamente existem dois tipos de argilas esmectíticas, conforme seu comportamento em água: argilas que incham quando colocadas em água (ricas em sódio) e argilas policatiônicas, que não incham quando em contato com água.

Dada a variedade de propriedades, é fundamental o conhecimento da mineralogia das argilas para que se possa utilizá-las adequadamente nos diversos processos industriais. Estas propriedades podem ser modificadas através de tratamentos térmicos ou químicos.

No Brasil, as principais aplicações da bentonita são destinadas à extração de petróleo/gás e pelletização de minério de ferro, bem como captação de água, terra higiênica para gatos, indústria química e farmacêutica, catalisadores na indústria de petróleo, controlador e estabilizante de viscosidade, entre outros. Devido ao seu elevado poder adsorvente possibilita ainda aplicações como peneiras moleculares, agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, suportes catalíticos, agente de filtração, adsorventes de óleos em água, etc.

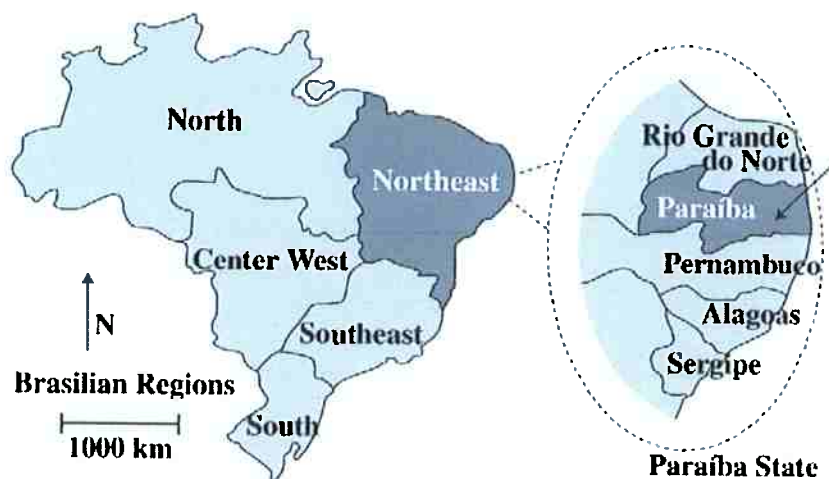
A produção de bentonita nacional está concentrada na Paraíba com 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira. De acordo com o Sumário Mineral 2008, as reservas brasileiras de bentonita totalizavam 41,0 milhões de toneladas em 2007. A produção interna de bentonita beneficiada (moída, seca e ativada) cresceu 1,4% em relação a 2006.

Argilas bentoníticas brasileiras podem ser encontradas em poucas ocorrências, sendo a mais importante localizada na Região Nordeste, Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista. Estas argilas foram descobertas no início da década de 60 e os primeiros estudos tiveram como objetivo, além da sua caracterização mineralógica, verificar se as argilas, naturalmente policatiônicas, poderiam ser transformadas em sódicas com propriedades reológicas de acordo com as especificações do "American Petroleum Institute – API" para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

### **Considerações sobre o Estado da Paraíba**

O estado da Paraíba, um dos estados do nordeste brasileiro, é delimitado pelos estados do Rio Grande do Norte ao norte, Pernambuco ao sul, Ceará a oeste e o Oceano Atlântico a leste (**Figura 1.1**). O estado da Paraíba possui extensão territorial de 56.469,466 quilômetros quadrados, sendo habitadas por 3.766.834 pessoas. Além da capital, João Pessoa, possui outras cidades importantes como

Cabedelo, Santa Rita, Guarabira, Patos, Pombal, Sousa, Cajazeiras e Campina Grande. Considerada um dos principais pólos industriais da Região Nordeste, a cidade de Campina Grande constitui-se em um dos maiores produtores brasileiros de bentonita.

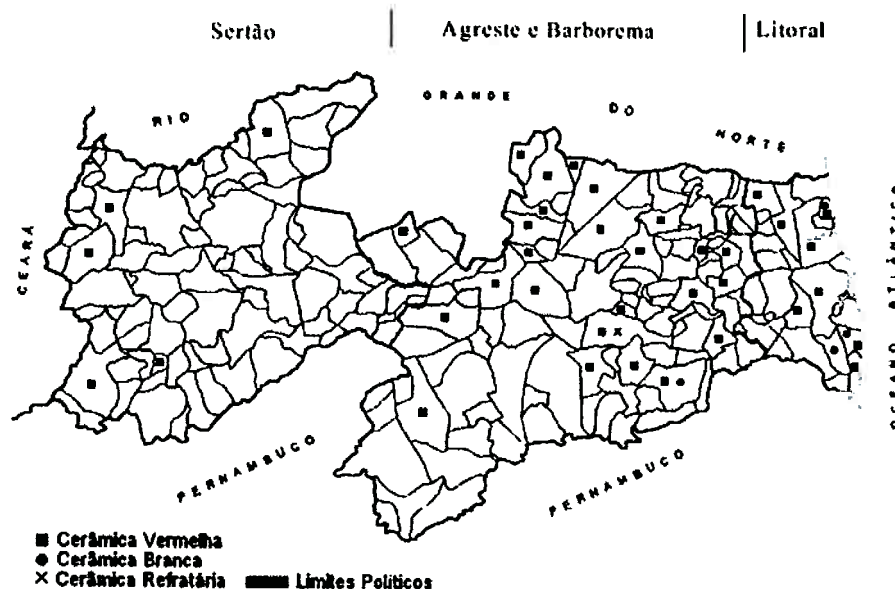


**Figura 1.1-** Mapa político do Brasil com a localização do Estado da Paraíba.

De acordo com o IBGE, o estado da Paraíba divide-se em quatro mesorregiões: o Sertão, a Boroborema, o Agreste e a Mata Paraibana, a qual corresponde ao litoral (**Figura 1.2**). A cidade de Campina Grande constitui-se em uma das microrregiões do estado brasileiro da Paraíba pertencente à mesorregião Agreste Paraibano. Sua população foi estimada em 2006 pelo IBGE em 492.019 habitantes e está dividida em oito municípios (Boa Vista - Campina Grande - Fagundes - Lagoa Seca - Massaranduba - Puxinanã - Queimadas - Serra Redonda) possuindo uma área total de 2.113,326 km<sup>2</sup>.

Grande parte das jazidas de argila destinadas às indústrias de cerâmica branca, vermelha e refratária se concentra principalmente na região do litoral e do Agreste do Estado da Paraíba.





**Figura 1.2** - Divisão política do Estado da Paraíba e principais jazidas de argila e empresas do setor cerâmico (IBGE, 2006).

As principais jazidas de bentonita do Estado da Paraíba encontram-se localizadas a sudeste do Município de Boa Vista – PB. O acesso de Campina Grande a Boa Vista é feito através das rodovias BR 230 e BR 412, percorrendo-se cerca de 30 km e 20 km, respectivamente. De Boa Vista aos depósitos, o acesso é feito percorrendo-se aproximadamente 13 km pela estrada pavimentada que liga aquele distrito à sede de Cabaceiras.

As argilas de Boa Vista, PB, são encontradas numa variedade de cores (chocolate, verde-claro, vermelha e creme) o que levou a diferentes denominações dos tipos de argilas conhecidos localmente como chocolate, bofe (branco, rosa), chocobofe e verde lodo, não respectivamente. Estes materiais apresentam diversos usos tecnológicos, porém, como os depósitos de bentonitas de Boa Vista já são explorados há mais de 50 anos, algumas variedades de argilas de boa qualidade não são mais encontradas e outras já estão se tornando escassas.

Atualmente quatorze empresas atuam neste segmento no país, a maior delas é a Bentonit União Nordeste. A totalidade da produção da Paraíba se encontra no município de Boa Vista, enquanto o beneficiamento é feito nos municípios de Boa Vista, Campina Grande, Pocinhos e Soledade. Os principais depósitos são associados a pequenas bacias de forma aproximadamente circular, distribuídas,

geograficamente, nas localidades de Juá, Lages e Bravo, estendendo-se numa distância de aproximadamente 10 km.

Todas as argilas da Paraíba são predominantemente policatiônicas, isto é, do tipo que “não incha em água”, ou seja, quando colocadas em contato com água não apresentam um aumento considerável de volume e necessitam ser ativadas por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ou outro sal de sódio) para que se tornem sódicas. A troca por sódio aumenta a distância interlamelar e faz com que as argilas se tornem hidrofílicas, apresentando inchamento em água e formando géis tixotrópicos, característica fundamental para diversas aplicações.

Além da transformação em sódica, outro processo de modificação em destaque é a obtenção de argilas organofílicas. São argilas quimicamente modificadas através de reações com sais quaternários de amônio pela substituição dos cátions trocáveis inorgânicos da argila pelos cátions trocáveis orgânicos da solução, geralmente, de sal quaternário de amônio. Os métodos de obtenção de argilas organofílicas têm sido estudados extensivamente por vários pesquisadores. Devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, no tratamento de efluentes, em derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros e como nanocargas em nanocompósitos argila/polímeros, dentre inúmeras aplicações.

Ao contrário das argilas que apresentam “fácil” inchamento em água (isto é, que são passíveis de serem transformadas em argilas com inchamento em água e que proporcionam dispersões aquosas viscosas a baixas concentrações de argila) as argilas que apresentam “difícil” inchamento em água (que dificilmente se transformam em argilas que incham em água mesmo após tratamento com carbonato de sódio) possuem amplas reservas nos depósitos de bentonitas de Boa Vista, PB. É objetivo desta Tese a valorização desse tipo de argilas de “difícil” inchamento em água.

## 1.2. Objetivos Geral e Específicos

### Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a potencialidade de aplicação de cinco variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, consideradas como de “difícil” inchamento em água, através do estudo de suas propriedades físico-químicas e mineralógicas, tanto na sua forma natural como após tratamento com carbonato de sódio e após tratamento com sais quaternários de amônio, visando à adsorção de compostos orgânicos destes materiais.

### Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar os cinco tipos de argilas policatiônicas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG, DTG e DTA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química.
- ✓ Testar o poder de inchamento das argilas em água após o processo de troca por sódio por meio do teste de Foster.
- ✓ Transformar as argilas naturais policatiônicas em argilas organofílicas a partir de três sais quaternários de amônio e investigar a influência do sal quaternário de amônio no poder de inchamento das argilas por meio do teste de Foster.
- ✓ Testar o uso das argilas organofílicas preparadas como sorventes de hidrocarbonetos: gasolina, anilina, querosene e tolueno.

# CAPÍTULO 2

## *CAPÍTULO 2*

Revisão da Literatura

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. ARGILAS

Há variações significativas na definição de argilas e argilominerais, nos diversos setores científicos e tecnológicos que utilizam este material. O fundador da geologia Georgius Agricola (1494-1555) foi provavelmente o primeiro a definir argila (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995), porém uma definição mais clara sobre argila surgiu apenas cinco séculos mais tarde pelo comitê "Joint Nomenclature Committees" (JNC) da Association Internationale pour l'étude des Argiles (AIPEA) e a Clay Minerals Society (CMS). O AIPEA define argila como um material de ocorrência natural constituído principalmente por uma ou mais espécies mineralógicas (minerais) finamente divididas e que adquirem plasticidade quando em determinadas quantidades de água e endurecem quando secos ou após sua queima (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995). Pode conter teores variáveis de minerais provenientes da argila, que são chamados minerais associados (GRIM, 1968).

Segundo Hall (1987) argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, quer de origem magmática, metamórfica ou sedimentar. Os silicatos de alumínio mais abundantes são os feldspatos e as micas.

Souza Santos (1975) define argila como um material natural (rochoso), terroso, de granulometria fina, formado quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio; constituído por partículas cristalinas de minerais conhecidos como argilominerais, que desenvolve plasticidade quando misturado com quantidade limitada de água e endurecem após a secagem. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. As argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, dolomita e outros materiais residuais, além de minerais amorfos.

Entende-se por plasticidade 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. Em argilas, a plasticidade é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e da ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares (BERGAYA; LAGALY, 2006). A água,

em quantidade adequada, forma filmes ao redor das partículas de argila com efeito lubrificante que facilitam o deslizamento das partículas umas sobre as outras sempre que uma tensão superficial for aplicada, portanto, a água age não somente como um meio inerte para separar as partículas dos argilominerais e variar as forças de atração-repulsão entre elas, como também possui um papel fundamental na propriedade de plasticidade, orientando as partículas lamelares na direção do fluxo (BERGAYA; LAGALY, 2006). As propriedades intrapartícula de expansão durante a absorção de água afetam a plasticidade. O aumento na distância entre as camadas tetraédricas e octaédricas do argilomineral com a absorção de água, poderia enfraquecer as forças de Van der Waals entre as camadas, permitindo um maior deslizamento (CONRAD, 1980; GRIM, 1962).

Segundo Gomes (1988) o termo argila é usado atualmente com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica e que após secagem e queima adquire dureza de aço; para o petrologista, é um agregado de partículas minerais muito finas e não identificáveis a olho nu; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais.

As argilas são constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, chamados argilominerais, mas podem conter outros minerais que não são incluídos nessa categoria, como, por exemplo, calcita, dolomita, gipsita, quartzo, pirita, goetita e hematita, bem como matéria orgânica (ácidos húmicos, por exemplo) e outras impurezas.

## **2.2. Argilominerais**

### **2.2.1. Definição**

Principal constituinte das argilas, os argilominerais também apresentam diferentes definições. Segundo a AIPEA, argilominerais são os minerais constituintes, característicos das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são

definidos como silicatos de alumínio hidratados, podendo, em determinados tipos, conter outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros.

Gomes (1988) define argilominerais como silicatos hidratados em que podem participar cátions como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  entre outros e apresentam granulometria muito fina.

A análise granulométrica mostra que há uma tendência geral de os argilominerais se concentrarem na fração de diâmetro inferior 2  $\mu\text{m}$  ou ainda argilominerais com maiores tamanhos que sejam facilmente desagregados abaixo dessas dimensões pela dispersão da argila em água (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Argilominerais cristalinos, segundo a definição da AIPEA são silicatos hidratados de metais di e trivalentes com estrutura em camadas (lamelar ou fibrosa), constituídos por folhas ou planos contínuos de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , ordenados em arranjo de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos, que coordenam metais di e trivalentes.

Os argilominerais ou minerais argilosos são, essencialmente, constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 micrômetros (BROWN, 1980).

As principais substâncias que formam os argilominerais são: sílica ( $\text{SiO}_2$ ), e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), além de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e outros, assim como quantidades variáveis de água de constituição (GRIM, 1968).

Atualmente filossilicatos são definidos como argilominerais constituídos por folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição  $\text{T}_2\text{O}_5$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Be} \dots$ ). Os tetraedros se unem entre si por três vértices comuns e com o quarto vértice apontando para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas ou a grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais (VALENZUELA-DÍAZ; SOUZA SANTOS, 2001).

As principais diferenças entre argilas e argilominerais, segundo Weaver (1973) estão apresentadas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1-** Distinção e semelhanças entre argila e argilomineral

<b>Argila</b>	<b>Argilomineral</b>
Natural	Natural ou sintética
Granulação fina (tamanho de partícula inferior a 2 ou 4 $\mu\text{m}$ )	Não há critério de tamanho
Filossilicatos como principal constituinte	Pode incluir não filossilicatos
Plasticidade	Plasticidade
Endurece na secagem ou queima	Endurece na secagem ou queima

### 2.2.2. Classificação

De acordo com o tipo de rocha mãe e as condições de decomposição é possível a formação de diferentes tipos de argilominerais (WEAVER, 1973).

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas recomenda a subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais: silicatos cristalinos com estrutura em camadas, lamelar (ou filossilicatos) e silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

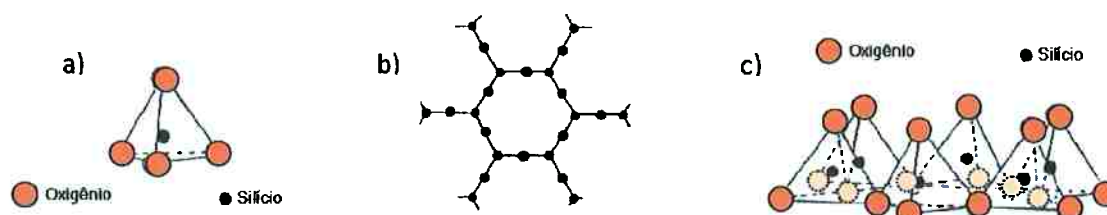
Ainda, os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias:

- a) Camadas 1:1 ou difórmicos
- b) Camadas 2:1 ou trifórmicos.

As unidades cristalográficas básicas dos argilominerais são os tetraedros de silício e os octaedros de alumínio ou magnésio.

As unidades formadas por tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  ao se unirem pelo compartilhamento de três oxigênios formam uma malha hexagonal, como mostrado na **Figura 2.1**, de estrutura contínua em duas dimensões. Essa estrutura é chamada camada (ou folha) de tetraedros (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

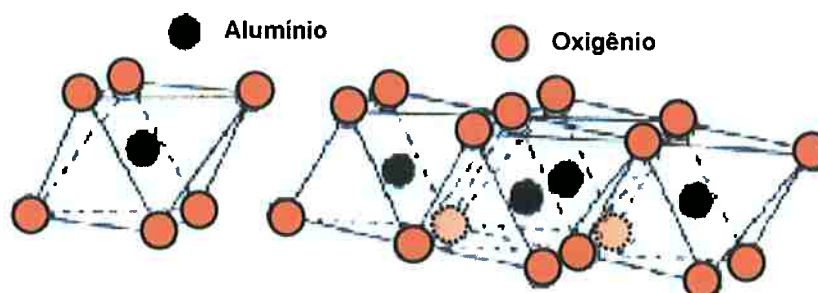




**Figura 2.1** – (a) Estrutura do tetraedro de  $\text{SiO}_4$ , (b) da malha hexagonal formada pela união dos tetraedros e (c) da folha de tetraedros. Adaptada de GRIM (1968).

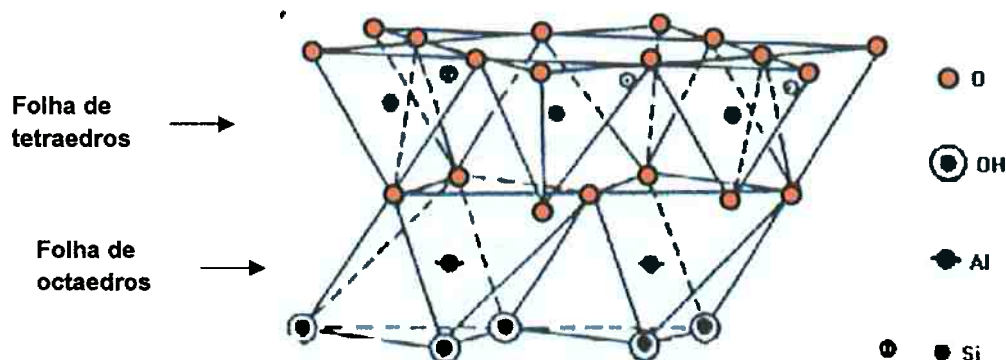
A outra unidade chamada octaédrica é formada por cátions em coordenação octaédrica que também se polimerizam em duas dimensões compartilhando quatro oxigênios. A estrutura é mostrada na **Figura 2.2** e chamada de folha de octaedros (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Os cátions que participam desta unidade octaédrica são: Al, Mg, Fe e outros menos freqüentes como Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn que também podem ocupar esses lugares.



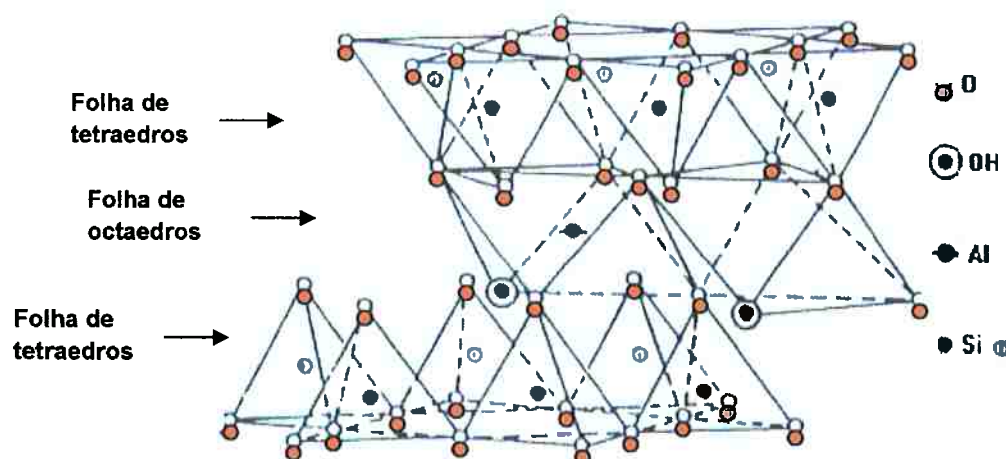
**Figura 2.2** – Estrutura do octaedro de Al e da folha de octaedros. Adaptada de GRIM (1968).

A unidade estrutural formada por uma folha de octaedros e uma folha de tetraedros é chamada camada tipo 1:1 (**Figura 2.3**), na qual a superfície da camada octaédrica está constituída por grupos hidroxilas (OH).



**Figura 2.3** – Camada estrutural básica dos argilominerais 1:1. Adaptada de GRIM (1968).

A configuração dos argilominerais classificados como 2:1, formados pela união de duas folhas de tetraedros separadas por uma folha de octaedros está demonstrada na **Figura 2.4**.



**Figura 2.4** – Camada estrutural básica 2:1. Adaptada de GRIM (1968).

As folhas de tetraedros e octaedros se unem por ligações covalentes através de oxigênios. A estrutura cristalina básica dos argilominerais é formada a partir das diferentes configurações desta união e sua nomenclatura 1:1 e 2:1 é resultado do número de folhas de tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  e de octaedros de hidróxidos que entram na constituição da unidade estrutural básica dos diferentes argilominerais cristalinos (SOUZA SANTOS, 1989).

Existem duas classes de folhas de octaedros: as trioctaédricas e as dioctaédricas. Quando na estrutura octaédrica o cátion central é trivalente, como o alumínio, somente dois terços das posições possíveis são ocupadas para que haja equilíbrio das cargas e estas estruturas formam uma folha chamada dioctaédrica.

Segundo GRIM (1968), quando o cátion trivalente é o alumínio, a folha é chamada de gibsita  $[Al_2(OH)_6]$ . Por outro lado, quando as posições octaédricas são preenchidas por cátions bivalentes como o magnésio, todas as posições são preenchidas e forma-se a folha trioctaédrica. Quando o cátion bivalente é o magnésio, a folha trioctaédrica é denominada brucita  $[Mg_3(OH)_6]$ , ambas formam estruturas eletricamente neutras.

Trocas ou substituições isomórficas podem ocorrer durante a formação de alguns argilominerais. Nas folhas de tetraedros podem ocorrer substituições onde o  $Si^{4+}$  pode ser trocado por  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , e nas folhas de octaedros onde o  $Al^{3+}$  pode ser trocado por cátions  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Essas substituições deixam um excesso de cargas negativas na estrutura do argilomineral que são neutralizadas por cátions (hidratados ou não), posicionados no espaço interlamelar (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). Esta variação de carga é uma das propriedades mais importantes das argilas, pois induz a presença de cátions trocáveis no espaço interlamelar.

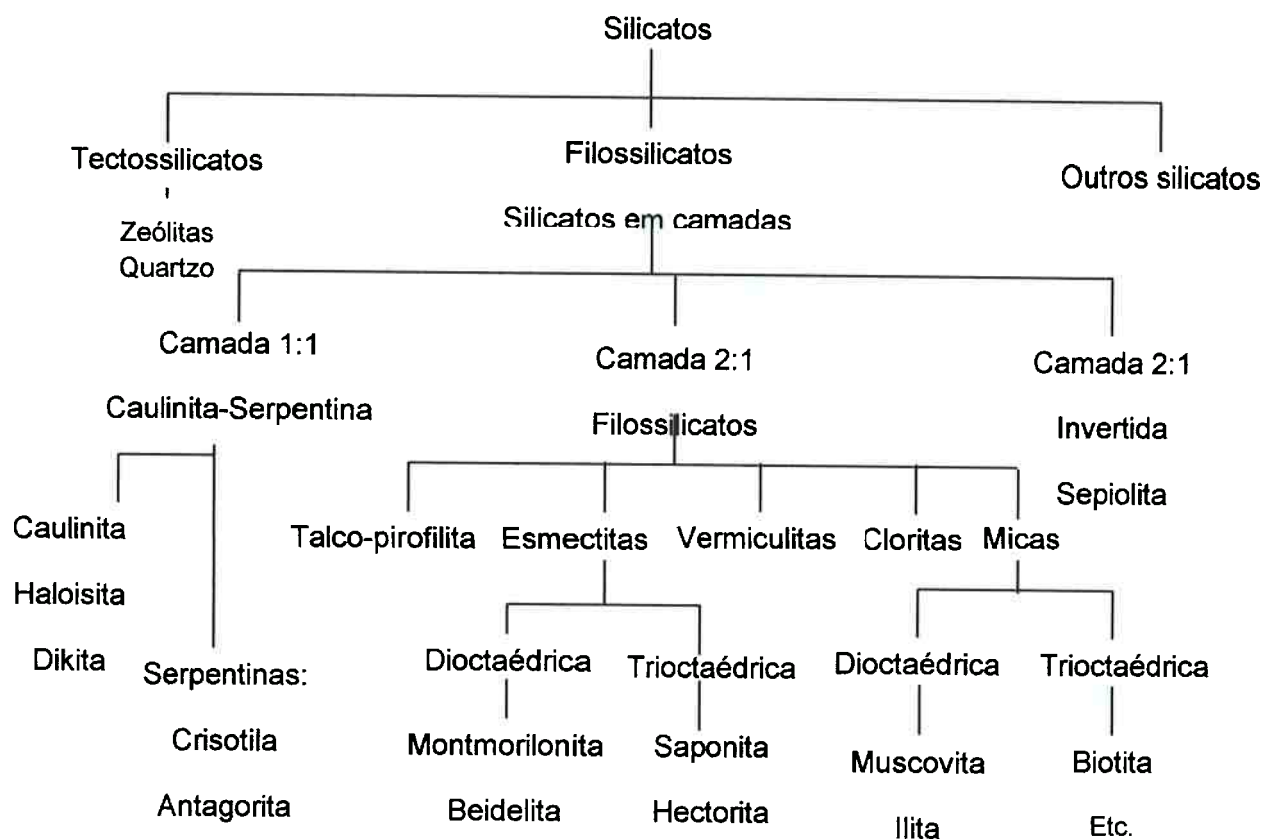
Assim, existe cerca de 40 argilominerais cujas variações são resultado da combinação de folhas de tetraedros e octaedros e/ou das possíveis substituições isomórficas e dos cátions (hidratados ou não) presentes nos espaços interlamelares que separam as camadas 1:1 ou 2:1.

Os argilominerais são classificados em grupos ou famílias (Tabela 2.2), não apenas em função das características da estrutura cristalina apresentada, como também de suas composições químicas; ou seja, os argilominerais se classificam em função de como estão organizadas as diferentes células unitárias.

**Tabela 2.2** – Classificação segundo tipo e grupo dos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989).

Elementos dominantes	Tipo	Grupo
$Al^{3+}$	1:1	Caulinita ou candita
$Al^{3+}$	1:1	Serpentinas
$Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$	2:1	Talco-pirofillita
$SiO_2$	2:1	Micas
$Al^{3+}$ , $Mg^{2+}$ , $Na^+$ , $Fe^{2+}$	2:1	Esmectitas ou montmorilonitas
$Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$	2:1	Vermiculitas
$Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Al^{3+}$	2:1	Cloritas
$Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$	2:1	Paligorsquita ou sepiolita
$Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $K^+$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Na^+$ , $Ca^{2+}$	Regularmente interestratificada Irregularmente interestratificada	Ilita-montmorilonita Montmorilonita-vermiculita
Mineralóides	2:7	Alofanos

O diagrama da Figura 2.5 mostra a classificação geral dos argilominerais.



**Figura 2.5** – Classificação geral de grupos e subgrupos dos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989).

### 2.2.3. Propriedades

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions tocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (BARBOSA et al., 2006; BERGAYA, 2006).

Segundo Grim (1958), não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades; assim, os principais fatores que controlam as propriedades de determinada argila são:

- ✓ A composição mineralógica (incluindo a composição química) dos argilominerais, qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas.

- ✓ A composição mineralógica dos não-argilominerais, qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas.
- ✓ Teor em eletrólitos, quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente.
- ✓ Natureza e teor de compostos orgânicos.
- ✓ Características texturais da argila, tais como, forma dos grãos, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros.

Segundo Valenzuela-Díaz (2001) as propriedades dos principais argilominerais são:

- **Caulinita**: fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Partículas cristalinas em forma de placas hexagonais, composto por uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e outra de octaedros de alumínio e hidroxilas, unidas por ligações de hidrogênio.
- **Montmorilonita**: fórmula química (geral)  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , apresentando variações. Mineral hidratado e com partículas muito finas, composição variável devido a substituições na estrutura, podendo conter FeO, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O.
- **Vermiculita**: fórmula química  $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Silicato de alumínio e de magnésio (podendo conter cálcio e níquel), com elevado grau de hidratação.
- **Clorita**: fórmula química  $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ . Nome usado inicialmente para indicar um grupo de silicatos hidratados de cor verde. Geralmente não apresentam uso industrial, podendo ser usado na fabricação de papel.
- **Sepiolita**: fórmula química  $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{ou } 4)\text{H}_2\text{O}$ . Silicatos de magnésio hidratados. Material terroso ou fibroso, utilizado em cerâmicas e objetos ornamentais. Presente nas cores branco, cinza-claro ou amarelo-claro.
- **Paligorsquita**: representa uma família de hidrossilicatos de estrutura fibrosa, formando séries isomórficas entre dois membros-limites: um limite aluminoso e outro magnesiano.

#### 2.2.4. Aplicações

As argilas são utilizadas praticamente em todos os setores industriais, tanto nos processos de fabricação, como para matérias-primas fundamentais ou alternativas para alguns segmentos das indústrias de processamento químico. Também são objeto de estudo da engenharia química, da química e da ciência e tecnologia dos materiais. O grande número de usos industriais das argilas ocorre devido aos fatores específicos para as argilas (SOUZA SANTOS, 1975), esses fatores são:

1. As argilas são constituídas por argilominerais, os quais compreendem vários grupos, que incluem diversas espécies mineralógicas, cada qual com retículos cristalinos característicos.

2. As diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes, devido não apenas às estruturas cristalinas (silicatos de alumínio e/ou magnésio hidratados), como também às substituições isomórficas ( $\text{Al}^{3+}$  substituindo  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  substituindo  $\text{Mg}^{2+}$ ), e ainda aos cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ).

3. Cada espécie mineralógica apresenta propriedades físico-químicas variando numa faixa ampla de valores (exemplo, capacidade de troca de cátions entre 3meq/100g e 150meq/100g), baixa granulometria (peneira ABNT nº 325), forma anisométrica das partículas (lamelar ou tubular-fibrilar) com a relação diâmetro/espessura ou comprimento/diâmetro variando numa faixa ampla de valores.

4. As argilas são rochas naturalmente divididas, bastando apenas desagregação por moagem das partículas (processo de baixo custo).

5. São constituintes de sedimentos flúvio-lacustres, por isso estão freqüentemente próximas às comunidades humanas.

6. São facilmente dispersáveis em água (e outros solventes) formando suspensões com ampla faixa de propriedades reológicas muito utilizadas industrialmente.

Por sua diversidade, as argilas são utilizadas como matéria-prima em diversas indústrias, tais como:

- a) Indústria de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, ladrilhos de pisos, lages e material ornamental);
- b) Indústria de cerâmica branca (material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas, porcelana doméstica, de laboratório e técnica);
- c) Indústria de materiais refratários (sílico-aluminosos e aluminosos);
- d) Indústria de borrachas, plásticos, produtos cosméticos e farmacêuticos que as utilizam como cargas ativas e inertes;
- e) Indústria de papel e de papelão, como carga e como cobertura;
- f) Indústria metalúrgica, como aglomerantes de areias de moldagem para fundição de metais e para peletização de minério de ferro;
- g) Argilas são também utilizadas como clarificantes de caldo de cana de açúcar, conhaques, licores, vinhos e bebidas em geral;
- h) Clarificante e depurante de águas; diluentes para inseticidas e pesticidas, agentes descorantes de óleos vegetais e minerais derivados de petróleo, papel e tecido;
- i) Como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem (para petróleo, minerais sólidos, água e para a construção civil);
- j) Como espessantes de adesivos, esmalte e vernizes;
- k) Como impermeabilizantes de barragens, canais, concretos e solos; na produção de películas impermeáveis;
- l) Empregos diversos, como, manufatura de minas de lápis, carga para sabão e tecido e fabricação de cimentos e produtos farmacêuticos.

Na tabela 2.3 são mostradas as principais argilas utilizadas industrialmente.

**Tabela 2.3** – Argilominerais mais importantes industrialmente.

Nome do Grupo	Argilomineral
Caulinita	Caulinita e haloisita
Serpentinas	Amianto, crisotila e antigorita
Talco-pirofillita	Talco e pirofillita
Micas	Mica moscovita, sericita e illita, biotita, lepidolita
Esmectitas	Montmorilonita, saponita, nontronita e hectorita
Vermiculitas	Macro-vermiculitas
Paligorsquita	Paligorsquita e sepiolita
Camadas mistas	Illita-montmorilonita e montmorilonita-vermiculita

### 2.3. Argilominerais Esmectífticos

Os argilominerais esmectífticos são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, entre outros (**Figura 2.5**). Esses argilominerais podem ser di ou trioctaédricos, e ainda ricos em alumínio (montmorilonita e beidelita) ou ferro (nontronita). Apresentam uma deficiência de carga positiva devido a substituições isomórficas nas folhas tetraédricas ( $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ ) ou nas octaédricas ( $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$ ) que é balanceada por cátions hidratados trocáveis, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{+2}$ , os quais se localizam entre as camadas estruturais do argilomineral [Murray, 2006].

Suas características específicas como alta área superficial, CTC e hidratação tornam as esmectitas alvo de interesse industrial além de uma variedade de outras aplicações como na ciência dos nanocompósitos, na cerâmica, na cosmetologia, entre outras.

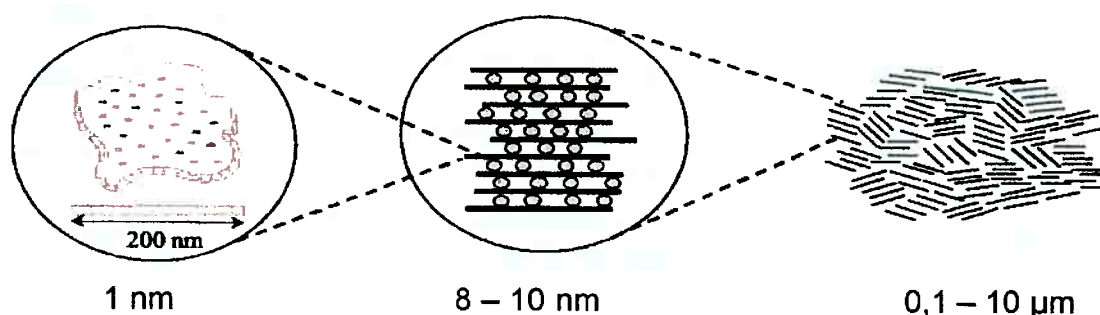
Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%, a qual advém da argila descoberta no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter mineral acessório como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e illita.

A bentonita é geralmente formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, possui origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos e de circulação restrita de água.



A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada por  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas com diâmetro que podem variar de 2  $\mu m$  a 0,1  $\mu m$  e formato de placas ou lâminas. As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se agregarem no processo de secagem e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro da lamela é de aproximadamente 100 nm, suas dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra e sua espessura pode chegar até 1 nm, sendo considerado por isso um material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10  $\mu m$ . (**figura 2.6**) (MERINSKA, 2001).

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions, expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100g de esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800  $m^2/g$ , propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (SOUZA SANTOS, 1975).

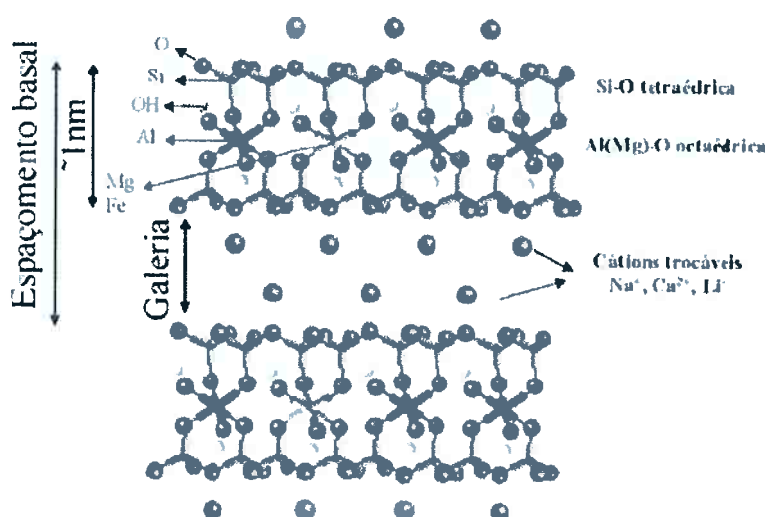


**Figura 2.6** – Microestrutura da Montmorilonita (KORNMANN, 2001).

Segundo Souza Santos (1975) cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita está presente nos planos basais e 20% se encontram nas superfícies laterais das partículas.

O empilhamento dessas camadas é resultado de forças polares relativamente fracas e forças de Van der Waals, e entre essas camadas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais

residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$  (Figura 2.7).



**Figura 2.7** – Estrutura cristalina das argilas esmectíticas segundo Grim (1968)

Quando há preponderância de um tipo de cátion, por exemplo, sódio ou cálcio, a bentonita é chamada, respectivamente, sódica ou cálcica; quando não há preponderância de um tipo de cátion, a bentonita é chamada policatiônica. A principal diferença das propriedades das bentonitas sódica e cálcica é relacionada ao grau de inchamento.

### 2.3.1. Comportamento de Bentonitas em Meio Aquoso

Para uso industrial existem dois tipos de argilas esmectíticas: as que incham quando colocadas em água e as que não incham (VALENZUELA-DIAZ, 1999; SOUZA SANTOS, 1975).

A diferença no inchamento das argilas esmectíticas deve-se a força de atração entre as camadas, devido à presença de determinados cátions interlamelares, modificando a quantidade de água que poderá ser adsorvida.

### 2.3.1.1. Bentonitas que incham em água

Bentonitas que incham em água apresentam elevados teores de sódio interlamelar (como cátion trocável), cujas aplicações industriais estão relacionadas à formação de géis tixotrópicos em meio aquoso, mesmo em baixas concentrações da argila. Um importante exemplo são as argilas bentoníticas de Wyoming – EUA.

### 2.3.1.2. Bentonitas que não incham em água

Bentonitas que não incham em água apresentam elevados teores de cálcio interlamelar ou ainda as argilas conhecidas como policatiônicas que, além do cálcio apresentam cátions como  $Mg^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ . No caso das argilas bentoníticas cálcicas, seus usos industriais são como aglomerantes de areia para fundição, descoramento de óleo vegetal, animal e mineral, quando ativadas com ácidos inorgânicos como clorídrico ou sulfúrico.

Uma vez que o inchamento dessas argilas é pequeno, suas partículas acabam se depositando ou floculando rapidamente em solução aquosa e não formam géis tixotrópicos, como ocorre nas bentonitas sódicas. Exemplo: argilas homocatiônicas de Mississipi – EUA, ricas em cálcio.

As argilas predominantemente cálcicas quando expostas à umidade atmosférica absorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas de água e em meio aquoso não há tendência à adsorção de mais moléculas de água; já no caso das argilas sódicas, a exposição à umidade atmosférica faz com que absorvam quantidade equivalente a uma esfera de hidratação e em meio aquoso a adsorção de água é contínua, inchando e aumentando seu volume em até 20 vezes o volume da argila seca, culminando em sua total delaminação, quando há uma separação total das camadas 2:1, o que proporciona a estas argilas seus usos tecnológicos bem conhecidos.

Essa diferença de comportamento entre o sódio e o cálcio pode ser explicada pela relação entre o tamanho dos íons e sua carga eletrônica. Segundo **Souza Santos** (1975), o cátion cálcio, em solução, forma complexos coordenados, como  $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ . Essa água coordenada aos íons  $Ca^{2+}$  tem uma configuração geométrica octaédrica bem definida e influencia as moléculas de água que estão

próximas, diminuindo a espessura da camada de água adsorvida como resultado da sua maior carga e pequeno raio iônico. O íon sódio, apesar de apresentar praticamente o mesmo raio iônico, possui uma carga menor, desta forma a ligação entre as moléculas de água é mais fraca e a espessura das esferas de hidratação aumenta gradativamente com a quantidade de água adsorvida até sua delaminação.

### 2.3.2. Aplicação das esmectitas

Tanto as bentonitas sódicas quanto as cálcicas e policatiônicas possuem ampla aplicação industrial. São utilizadas na confecção de materiais de alto valor agregado, como cosméticos e fármacos, em tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como agente catalítico de craqueamento, entre outros. Contudo, as bentonitas sódicas, devido à elevada capacidade de inchamento em água, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, e as características tixotrópicas, destacam-se pela sua importância na indústria de exploração do petróleo e de poços tubulares para produção de água como constituinte dos fluidos de perfuração, também chamados de lamas, em fenômenos de adsorção, na obtenção de argilas organofílicas, entre outras.

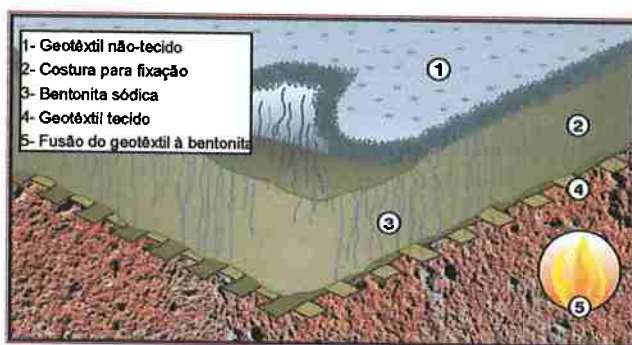
Em relação às bentonitas, suas principais aplicações industriais são, entre outras:

- ✓ **Cerâmica:** Massas, esmaltes, engobs e fritas;
- ✓ **Cosméticos:** Ação anti-dermatosa, secativa, emoliente, anti-séptica, bactericida;
- ✓ **Fundição:** Como aglomerante em sistemas de areia verde;
- ✓ **Vinícolas:** Como elemento filtrante;
- ✓ **Tintas:** Como espessante;
- ✓ **Construção Civil:** Como impermeabilizante, aterro sanitário, barragens;
- ✓ **Petrolífera:** Agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo;

- ✓ **Siderurgia:** Para peletização de minério de Ferro. Aglomeração de pequenas partículas onde a bentonita atua como elemento ligante.
- ✓ **Alimentação Animal:** Como componente inerte para peletização de rações animais.
- ✓ **Papel:** Descoloração de papel reciclado, clarificação de águas, e como material auxiliar na retenção e cobertura de papel.
- ✓ **Abrasivos:** Estabilizador de arco, formador de escória, auxiliar de extrusão.

Recentemente as argilas esmectíticas ricas em sódio estão sendo utilizadas em sistemas de proteção e impermeabilização de aterros de lixo. Conhecido como Geocomposto de Bentonita ou Geosynthetic Clay Liner - GCL formam uma barreira hidráulica constituída por argila bentonítica sódica encapsulada em geotêxteis ou geomembranas, os quais podem ser unidos quimicamente (adesivos ou colas) ou mecanicamente (costurados) [Figura 2.8](MANASSERO, 2000). A bentonita sódica absorve água e expande-se até aproximadamente quinze vezes seu peso original. Devido à absorção de água e a conseqüente expansão, há um acentuado decréscimo da condutividade hidráulica, a qual fica bem abaixo dos valores típicos para as argilas. A expansão da bentonita faz com que haja uma regeneração da mesma quando submetida a perfurações (DIDIER, 2000).

Liners são barreiras hidráulicas usadas na proteção ambiental de qualquer construção que traga risco de contaminação do solo ou do lençol freático e podem ser construídos com materiais naturais, sintéticos ou com uma combinação de ambos (BOUAZZA, 2002). Os GCLs são um novo tipo de "clay liner" que atuam como barreira devido a baixa condutividade hidráulica, sendo utilizado em sistemas de cobertura para a disposição do lixo. Estes consistem de uma fina camada de argila envolta entre dois geotêxteis ou colada sob uma geomembrana (Figura 2.9). São também conhecidas como "clay mat", "bentonite matting", "bentonitic clay liner", "prefabricated clay blanket", "prefabricated clay liner", embora o termo GCL seja o mais utilizado. São também utilizados em aplicações geotécnicas reduzindo a poluição por derramamento ou vazamento acidental de substâncias químicas e como sistemas secundários em reservatórios, em estações de depósitos de combustíveis com a finalidade de proteção de lençóis d'água (SHAN, 2002).

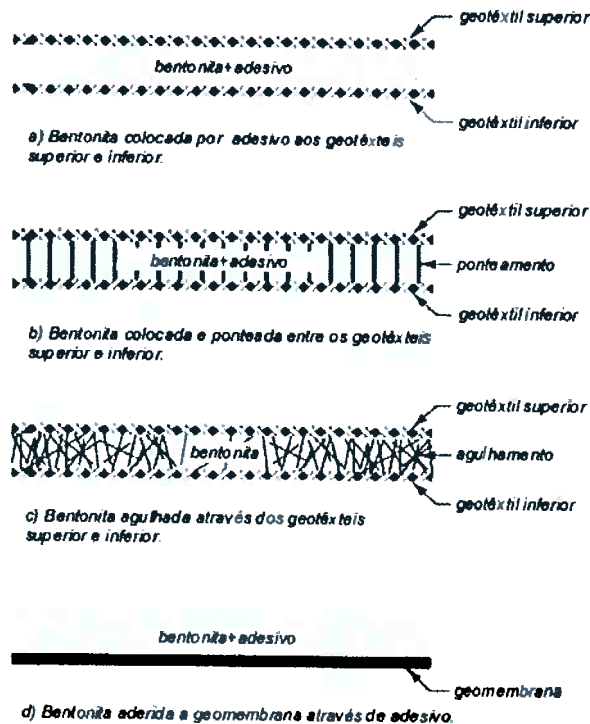


**Figura 2.8** - Representação esquemática de um geocomposto de bentonita.  
<http://geotechchrisknobben.blogspot.com/>

O uso do Geocomposto de Bentonita como uma categoria dos geossintéticos é bem recente. Seu primeiro uso foi nos Estados Unidos em 1986 em aterro sanitário, como camada inferior de uma geomembrana. Nesta mesma época foi desenvolvido um produto similar na Alemanha. As principais vantagens da utilização dos GCLs são: a fina espessura, fácil adaptação a diferentes tipos de solo ou lixo, fácil instalação e baixo custo.

Nas GCLs a base de geotêxteis, a bentonita é unida ao geotêxtil mediante um adesivo trançado (needlepunching) ou ponteadado (stitch-bonding) em ambos os lados da bentonita. A costura trançada une as fibras do geotêxtil superior da bentonita ao geotêxtil inferior, atravessando a bentonita e unindo totalmente as três camadas podendo ainda passar por aquecimento promovendo a fusão dos geotêxteis superior e inferior à camada de bentonita mantendo-os fortemente unidos (“thermal locked GCL”) (Figura 2.9) (ORTEGO, 1995). Nos GCL contendo membranas, a bentonita é unida à geomembrana através de um adesivo não poluente e fixada num geotêxtil fino que protege a bentonita durante sua instalação.

As diferenças básicas entre cada tipo de GCL pode ser em relação à mineralogia e à forma da bentonita (pó ou grãos; sódica ou cálcica) que é utilizado no GCL, o tipo de geotêxtil (entrelaçados “woven” ou não-entrelaçados “nonwoven”) ou em relação à adição de uma geomembrana ou ainda ao método utilizado para unir as camadas (BOUAZZA, 2002).



**Figura 2.9** - Possíveis formas de união da argila com a geomembrana nos geocompostos.

## 2.4. Bentonitas organofílicas e seus usos

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações (YOUNGHOON, 2005; YUNFEI, 2004).

Na sua forma natural as argilas bentoníticas são hidrofílicas, sendo ineficientes para sorção de compostos orgânicos. Quando submetidas a tratamentos químicos, a superfície das esmectitas sofre alterações, passando a apresentar um caráter hidrofóbico ou organofílico, conforme será detalhado nesta seção.

As argilas organofílicas possuem aplicação em diversas áreas, tais como, componentes tixotrópicos de fluídos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; indústrias de fundição de metais; aditivos reológicos de lubrificantes; tintas; adesivos e cosméticos; como sorventes no tratamento de determinados poluentes; resíduos industriais e contaminantes sólidos. Podendo ser usadas também no tratamento de águas ou outras substâncias contaminadas; na remediação ambiental; em tratamento de aterros; derramamentos de óleo e água residual, sendo ainda

indicada para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG et al., 1998; ZHANG et al, 1993; DÍAZ, 1994; CAENN, 1996).

Devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, no tratamento de efluentes, em derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros (Ortego, 1995; Aubertin, 2000; VALENZUELA DÍAZ, 1992). Entretanto, seu uso como adsorvente depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (MELO, 2000; BRIGATTI, 2006).

Nos dias atuais vem sendo amplamente pesquisadas e começam a ser utilizadas (com índices previstos de crescimento exponencial) na obtenção de nanocompósitos polímero/argila (PAIVA et al., 2007; TANAKA, 2006; CHANG, 2001; NAWANI, 2007).

A preferência do uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se as pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC (Capacidade de Troca de Cátions) de seus argilominerais e especialmente a elevada capacidade de expansão em presença de água e solvente, tornando as reações de intercalação muito rápidas e com eficiência de troca que pode chegar até 100 %. Além disso, a expansão da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) ocorre em proporções elevadas, passando de valores geralmente entre 12 Å e 16 Å para valores situados entre 20 Å e 40 Å, permitindo um estudo preciso através de técnica de raios-X, que informa sobre o modo como as moléculas do sal estão orientadas no espaço interlamelar do argilomineral e que, aliada à espectroscopia no infravermelho, permite obter informações do modo como os íons do sal das argilas organofílicas estão orientados entre as lamelas da mesma (LAGALY, 1986; VAIA, 1994; VALENZUELA-DÍAZ, 1999).

Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, adsorção ou interações íon-dipolo, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, polarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intrapartícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reação de argilominerais esmectílicos e tratamento físico como liofilização, ultrassom e plasma (BERGAYA et al, 2001; Yariv, 2002; Jasmund, 1993).



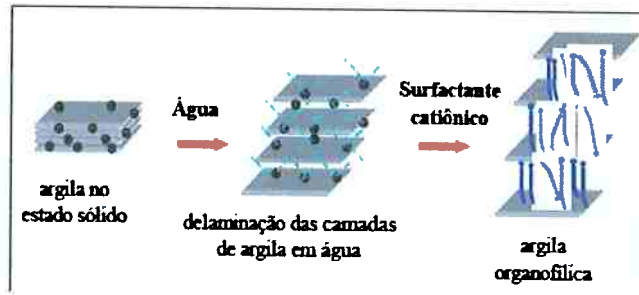
Outra técnica utilizada para a preparação de argilas organofílicas é a de intercalação íon-dipolo, que começou a ser utilizada pela empresa nanocor®, na década de 1990. A técnica consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis) onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas em que estão presentes ligações fortes em torno de cada cátion, processo no qual geralmente não se utiliza água ou outro solvente.

A adsorção de moléculas polares também pode ocorrer por pontes de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato. A intercalação no estado sólido tem a vantagem de não utilizar grandes quantidades de água para lavar a argila, como no caso da troca de cátions, além de ser mais fácil e adequado para a industrialização (PAIVA et al., 2008).

Os sais quaternários de amônio (QUATs) são os principais compostos utilizados para a transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofílicas, desde a segunda década do século passado. Esses compostos são atóxicos, biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (XIE, 2001).

O tratamento de organofilização consiste inicialmente na adição de sais quaternários de amônio que possuem, ao menos, uma cadeia com doze ou mais átomos de carbono (derivados geralmente de ácidos graxos), ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, onde se situa a parte catiônica da molécula (LAGALY, 1986; Lee, 2002; Paul, 2005). Ao adicionar esses sais a dispersões aquosas de bentonitas sódicas, ocorre a troca dos cátions sódio que são facilmente trocáveis pelos cátions alquilamônio; desta forma, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres, se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, transformando as argilas em organofílicas (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

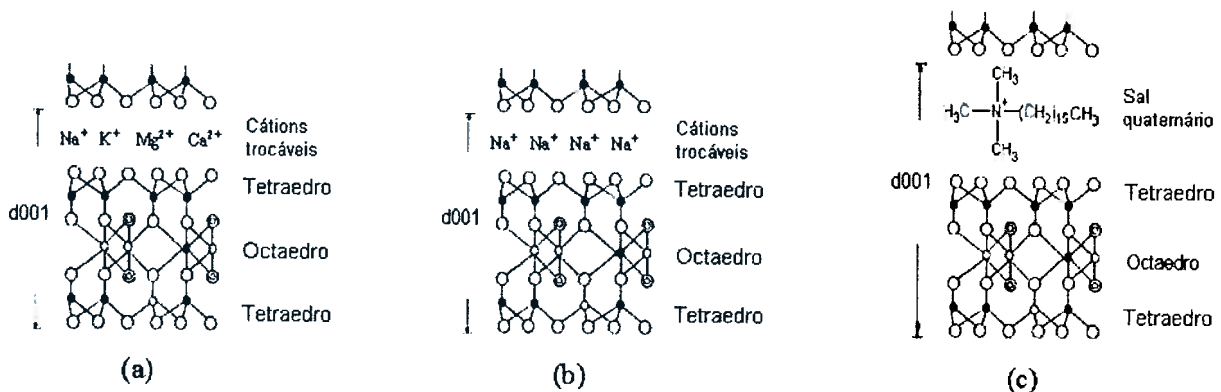
Nestas dispersões aquosas, a partícula da argila deve se encontrar em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelares, devem estar o máximo possível separada uma das outras (e não empilhadas), o que facilita a introdução dos compostos orgânicos, conforme ilustrado na **Figura 2.10**.



**Figura 2.10** - Esquema de troca de cátions em argila sódica (PAIVA et al, 2008).

Caso a argila utilizada como matéria-prima seja policatiônica, será necessário primeiro sua transformação em sódica, o que pode ser feito pela adição de solução de carbonato de sódio a quente (**Figura 2.11**).

Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas ocorre a substituição dos cátions de sódio presentes no espaço interlamelar da bentonita pelas longas cadeias orgânicas do sal, modificando as características da argila, de hidrofílica para organofílica (hidrofóbica) (CHUN, 2003; PEREIRA et al, 2007).

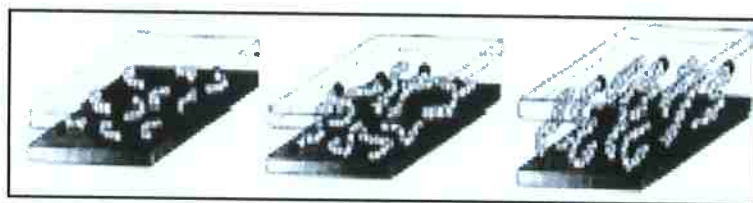


**Figura 2.11** – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura da argila moncatiônica sódica; e (c) esquema de argila organofílica (PEREIRA et al, 2007)

A quantidade de intercalante ligado a superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila.

Além disso, diferentes tipos de sais, em função dos diferentes comprimentos das cadeias alquílicas, produzem esmectitas organofílicas com espaçamentos basais variados (**Figura 2.12**). As esmectitas também podem ser modificadas com

sais quaternários de amônio e co-intercaladas com outros tipos de compostos (XIE, 2001; PAUL, 2005; PAIVA et al, 2008).



**Figura 2.12** - Diferença no espaçamento basal ( $d_{001}$ ) de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal (PAIVA et al, 2008)

Experimentalmente a técnica de troca de íons consiste basicamente na dispersão da argila sódica em água quente, adição do sal quaternário de amônio previamente dissolvido sob agitação por determinado período, seguido da lavagem para eliminação do excesso de sal que não reagiu, filtração, secagem e desagregação do material obtido (DÍAZ, 1999; BOTELHO, 2006; MORALES et al, 2008).

Após serem devidamente secas e moídas até uma granulometria adequada, essas argilas organofílicas poderão passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas e tixotrópicas, formando géis em soluções orgânicas (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

O grau de inchamento é função de algumas variáveis como os solventes orgânicos utilizados, o tipo de esmectita sódica que serviu como matéria-prima, o tipo de sal quaternário de amônio utilizado e o processo de obtenção da argila organofílica (PAUL, 2005; GATES, 2006; YANG ET AL, 2006).

O inchamento de Foster (FOSTER, 1953) é utilizado desde os anos 50 do século passado para verificar o grau de compatibilidade de argilas, principalmente as esmectitas sódicas em água. Quanto maior o grau de dispersão, maior o inchamento de Foster. Esta técnica é muito utilizada para verificar a possibilidade de uso das esmectitas sódicas em fluidos de perfuração base água. Uma variante deste ensaio foi utilizada por VALENZUELA-DÍAZ (1994) para verificar a adequabilidade de argilas esmectíticas organofílicas em meios orgânicos, tais como, óleos minerais, vegetais e outros solventes em meios orgânicos. Esta técnica foi recentemente adaptada por Ferreira et al. (2008) para verificar a compatibilidade de esmectitas

organofílicas para fluidos de perfuração base óleo, tais como óleo diesel, parafinas e ésteres. Trata-se de um ensaio extremamente simples e de grande utilidade prática.

Atualmente, existe uma vasta literatura que relata a modificação de argilas com diversos tipos de sais quaternários de amônio, que são comumente usados na preparação de esmectitas organofílicas, em escala de laboratório, que podem estar na forma de cloreto ou brometo, como o haleto de diestearil dimetil amônio, haleto de dialquil dimetil amônio, haleto de alquil benzil dimetil amônio, haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio, haleto de alquil trimetil amônio e o haleto de cetil trimetil amônio (PAIVA et al., 2008).

Dentre as esmectitas organofílicas empregadas como material adsorvente, aquelas que são modificadas com sais contendo grupos benzílicos, favorecem a adsorção de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, fenol, e seus derivados clorados e herbicidas (ZHANG et al, 1993; CAENN, 1996).

Apesar dos sais orgânicos serem os aditivos (orgânicos) mais utilizados, devido a facilidade de troca com os cátions do argilomineral, outros compostos orgânicos, além dos sais quaternários de amônio, também são utilizados para modificar argilas. Dentre esses compostos estão os surfactantes não-iônicos, sais derivados de alcoóis, aldeídos, sais de fosfônio, silanos, anidrido maléico, sais de anilina, aminoácidos e silanos, que podem ser intercalados entre as lamelas do argilomineral (SILVA, 2006).

No entanto, para estes compostos são encontradas publicações isoladas, o que não refletem o mesmo grau de avanço da modificação das argilas atingido com os sais quaternários de amônio, mas ilustra o potencial a ser explorado na modificação de argilas com diferentes tipos de compostos orgânicos (PAIVA, 2008).

Até os dias atuais praticamente não se produzem, industrialmente, esmectitas organofílicas no Brasil para aplicações em nanocompósitos polímero-argila e não existem, do nosso conhecimento, estudos, no Brasil, sobre a preparação e uso de argilas organofílicas na separação óleo/água (SILVA, 2005).

Houve produção de esmectita organofílica no Nordeste utilizando bentonita de Campina Grande, Paraíba (SILVA, 2006b). Atualmente há alguns produtores de bentonitas organofílicas em São Paulo, que utilizam bentonitas de São Paulo, da Paraíba e da Argentina.

Os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco ( $C_{12}$  a  $C_{16}$ ) e de

sebo (C<sub>18</sub>), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> (COELHO et al., 2007). Logo, quanto ao aspecto tecnológico, torna-se interessante, para a economia do Brasil, que se desenvolvam pesquisas sobre a obtenção de argilas organofílicas (SILVA et al., 2006b).

Na Tabela 2.4 segue a relação de 65 aplicações das argilas esmectíticas organofílicas. Ainda que alguns usos possam ser reunidos e outros são sinônimos, foi mantida a relação como apresentada em todas as indicações encontradas na literatura (PAIVA et al., 2007; SILVA, 2005; SILVA et al., 2006a; PAIVA et al., 2008; MORALES et al., 2008; COELHO et al., 2007; PEREIRA et al., 2007; SILVA et al., 2006b).

**Tabela 2.4-** Relação de usos industriais de argilas esmectíticas organofílicas

Nº	Usos Industriais
1	Adesivos
2	Aditivos com finalidade estabilizante para tintas
3	Aditivos estabilizantes para cosméticos (esmaltes para unhas, cremes e filtros solares)
4	Aditivos para concreto
5	Adsorção e retenção de resíduos contaminantes sólidos
6	Adsorção e retenção de resíduos industriais
7	Adsorção e retenção de resíduos perigosos
8	Adsorvente de resíduos industriais
9	Adsorventes para aterros sanitários
10	Adsorventes para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol
11	Adsorver poluentes orgânicos como micotoxinas no trato gastro intestinal de animais
12	Agente dispersante e estabilizante de tintas com solvente orgânico
13	Agente tribológico para lubrificante
14	Agentes de suspensão de vidrados e esmaltes em meios orgânicos
15	Agentes de controle reológico
16	Agentes dispersantes para emulsões aquosas de monômeros e polímeros
17	Agentes ligantes para areias de moldagem para fundição de metais que não usam água
18	Antisedimentante para cosméticos
19	Antisedimentante para tintas
20	Artigos esportivos
21	Autopeças
22	Brinquedos
23	Calçados
24	Coatings
25	Componentes de lápis de cera
26	Componentes de lubrificantes para altas temperaturas

- 27 Componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo
  - 28 Cosméticos
  - 29 Derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina
  - 30 Dispersantes para cosméticos
  - 31 Elastômeros para saúde
  - 32 Embalagens
  - 33 Emulsificante de alcatrão em água
  - 34 Esmaltes industriais de alto brilho, acetinado e fosco
  - 35 Espessamento de tintas
  - 36 Espessante para lubrificante
  - 37 Estabilização por solidificação de hidrocarbonetos
  - 38 Estabilização por solidificação de metais pesados.
  - 39 Fundos anticorrosivos,
  - 40 Fundos especiais
  - 41 Graxas industriais para uso acima de 70 °C
  - 42 Indústrias de fundição de metais
  - 43 Lubrificantes
  - 44 Massa para vedação
  - 45 Massas de moldagem
  - 46 Nanocompósitos poliméricos
  - 47 Pastas de pigmentos base água
  - 48 Preparação de lacas termoresistentes
  - 49 Primers
  - 50 Produtos farmacêuticos
  - 51 Regulador de viscosidade de tintas
  - 52 Revestimentos de aterros
  - 53 Revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos
  - 54 Seladores
  - 55 Separação óleo/água
  - 56 Stains
  - 57 Tintas arquitetônicas
  - 58 Tintas arquitetônicas foscas de sistemas aquosos
  - 59 Tintas base alumínio ou zinco
  - 60 Tintas de manutenção
  - 61 Tintas de sinalização
  - 62 Tintas industriais
  - 63 Tratamento de águas contaminadas
  - 64 Tratamento de efluentes
  - 65 Vernizes refratários
- 

Não existem dados estatísticos concretos sobre a produção mundial de bentonitas e hectoritas organofílicas; contudo, as estimativas estão entre 30 e 40 mil toneladas por ano. O maior produtor continua sendo a National Lead Industries (Bentonas), seguidos pela Süd-Chemie (Tixogel), Southern Clay Products (Cloisite e

Claytone); a Industrial Mineral Ventures produz hectorita organofílica (PAIVA et al., 2008; COELHO et al., 2007).

## 2.5. Aspectos Econômicos das Bentonitas

### 2.5.1. Oferta Mundial e Nacional

Devido à abundância de reservas mundiais de bentonita, sua estimativa não vem sendo publicada, segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (2008). As reservas oficiais brasileiras (medidas e indicadas) são de 41,4 x10<sup>3</sup> t (preliminar). As reservas do Estado do Paraná atingem 40,3% do total, 27,3% estão em São Paulo e 24,9% na Paraíba.

A produção mundial de bentonita em 2007 obteve um acréscimo de 0,4% comparado com o ano 2006. A tabela 2.5 mostra que a Grécia obteve o maior crescimento em sua produção bruta. A produção brasileira de bentonita beneficiada avançou 1,4% em relação a 2007. Na Tabela 2.5 são apresentadas as maiores reservas e produções de bentonita no mundo.

**Tabela 2.5 - Ranking das maiores reservas e produções mundiais em 2007**

Discriminação	Produção (t)		
	2006 <sup>(1)</sup>	2007 <sup>(2)</sup>	%
Paises			
Brasil <sup>(1)</sup>	235.481	238.746	2,0
Alemanha <sup>(2)</sup>	350.000	360.000	3,1
Comunidade dos Estados Independentes (CEI) <sup>(3)</sup>	750.000	750.000	6,4
Estados Unidos <sup>(2)</sup>	4.940.000	5.070.000	43,1
Espanha	110.000	110.000	0,9
Grécia <sup>(3)</sup>	950.000	1.100.000	9,4
Itália	470.000	470.000	4,0
México	450.000	450.000	3,8
República Tcheca <sup>(3)</sup>	220.000	220.000	1,9
Turquia	950.000	1.000.000	8,5
Outros	2.290.000	1.990.000	16,9
TOTAL	11.715.481	11.758.746	100,0

Fontes: DNPM/DIDEM e Mineral Commodity Summaries 2006 – United States Geological Survey (USGS). Notas: (1) dado para reservas inclui as medidas e as indicadas e o dado para produção compreende apenas a bentonita beneficiada; (2) dado de produção substituído pelas vendas apuradas do produto; (3) dado de produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado.

### 2.5.2. PRODUÇÃO INTERNA

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil em 2007 atingiu 329.647 t. Este montante representa menos 21% em relação a 2006. A Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e, por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atua neste segmento no país. A maior delas é a Bentonit União Nordeste. A queda na produção bruta pode estar relacionada à paralisação da lavra, por razões técnicas e econômicas, de duas empresas: União Brasileira de Mineração S/A e *Süd Chemie* do Brasil LTDA, ambas localizadas em Boa Vista/PB.

A produção interna de bentonita beneficiada (moída seca e ativada) cresceu em 1,4% em relação a 2006. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída e seca encontra-se distribuída da seguinte forma: São Paulo com 97,5% do total e Paraná com 2,5%.

A Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3%.

### 2.5.3. IMPORTAÇÃO

As importações totais de bentonita realizadas pelo Brasil em 2007 totalizaram um montante de 227.765 t no valor de US\$-FOB 22.487 milhões. Em 2006, o montante importado foi de 144.366 t no valor de US\$-FOB 16.041 milhões. Comparativamente, ocorreu avanço de 58% em relação ao volume importado e acréscimo de 40% nos valores das importações. Isto demonstra que houve decréscimo de 11% no preço médio destes bens.

Em 2007, as aquisições brasileiras no mercado internacional, por categoria, foram: em bens primários, 221.069 t no valor de US\$-FOB 17.734 milhões. Em semimanufaturados, 3.422 t de atapulgita no valor de US\$-FOB 1.015 mil; e em manufaturados, 3.274 t (matéria mineral ativada) no valor de US\$-FOB 3.738 milhões.



Os principais países de origem para a categoria bens primários foram: Argentina (46%), Índia (45%), EUA (8%), Alemanha (1%); para semimanufaturados foram os EUA (100%) e para manufaturados foram: EUA (51%), Argentina (26%), Grécia (14%), China (5%), Alemanha (1%).

#### **2.5.4. EXPORTAÇÃO**

As exportações de bentonita realizadas pelo Brasil em 2007 totalizaram 9.512 t, atingindo o montante de US\$-FOB 4.566 milhões. Em 2006, foram exportadas 5.561 t, gerando o montante de US\$-FOB 2.454 milhões. Houve incremento de 71% no volume exportado, gerando acréscimo de 86% nos valores obtidos com a comercialização deste bem mineral.

Os principais países de destino da exportação brasileira para a categoria de bens primários foram: África do Sul (50%), Argentina (15%), Chile (8%), El Salvador (5%), Equador (5%); para manufaturados foram: Chile (23%), Uruguai (22%), Libéria (20%), Peru (17%), Angola (7%).

#### **2.5.5. CONSUMO INTERNO**

Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta, no ano de 2007, indicaram a seguinte distribuição: extração de petróleo/gás (54%) e pelotização (46%). Aproximadamente 88% da venda de bentonita bruta em 2007 teve como destino o município de Boa Vista/PB. Para Campina Grande/PB foi destinado 8,9% e para Pocinhos/PB 3,1%.

O destino de bentonita beneficiada (moída seca) se distribuiu nos seguintes Estados: São Paulo com 53,5%, Minas Gerais com 30,7%, Paraná com 5,2%, Rio Grande do Sul com 4,65%, Santa Catarina com 3,4% e Bahia com 2,6%. As finalidades industriais para a bentonita moída seca se distribuíram entre graxas e lubrificantes com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e fundição com 2,4%.

# CAPÍTULO 3

## Materiais e Métodos

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Argilas

As bentonitas utilizadas neste trabalho são variedades consideradas localmente como argilas de “difícil” inchamento em água, possuindo baixo valor agregado.

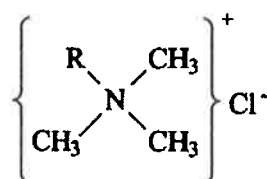
Foram utilizados cinco tipos de argilas, extraídas de diferentes jazidas. Por solicitação da empresa, os nomes comerciais das amostras não serão divulgados e as mesmas foram denominadas neste trabalho por **A, B, C, D e E**.

As amostras foram recebidas na forma bruta, em fragmentos consolidados com diâmetro médio de 5 centímetros, embaladas em saco plástico, contendo aproximadamente 2 Kg de material, cuja cor variava em diversos tons de bege, desde os mais claros, chegando até tons de marrom.

##### 3.1.2. Sais quaternários de amônio

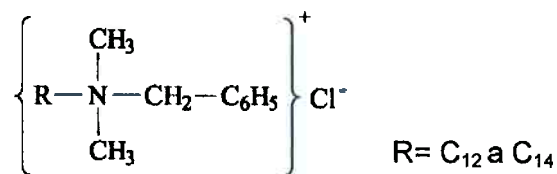
Neste trabalho foram utilizados três sais quaternários de amônio para preparação das argilas organofílicas, são eles:

- Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio – nome comercial **Genamin CTAC – 50 ET**. Sua fórmula molecular é  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+\text{Cl}^-$ , onde R é um radical hexadecil ( $\text{C}_{16}$ ).

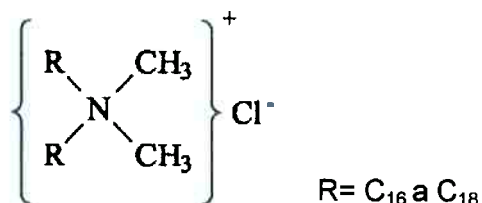


R=  $\text{C}_{16}$  predominantemente

- Cloreto de alquildimetilbenzilamônio – nome comercial **Dodigen**. Sua fórmula molecular é  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}^+]^+\text{Cl}^-$ , onde R tem 70% radical dodecil ( $\text{C}_{12}$ ) e 30% radical tetradecil ( $\text{C}_{14}$ ).



- Cloreto de diestearildimetilamônio – nome comercial **Praepagen WB**. Sua fórmula molecular é  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}^+]^+\text{Cl}^-$ , onde R é um radical octadecil ( $\text{C}_{18}$ ), podendo conter pequenas frações de cadeias com 14 e 16 ou mais de 18 carbonos.



Todos os sais quaternários de amônio utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pela Clariant Brasil – Functional Chemicals Division.

### 3.1.3. Meios orgânicos para os ensaios de Foster

Os meios líquidos orgânicos utilizados para testar o grau de inchamento das argilas organofílicas pelo teste de Foster são listados a seguir:

- Álcool etílico (Nuclear®)
- Álcool metílico (Nuclear®)
- Tolueno (FMaia)
- Gasolina comercial não aditivada (Posto BR – USP)
- Querosene comercial (marca Apache®)
- Óleo de soja (Liza®)
- Acetona (Nuclear®)
- Hexano (Nuclear®)

- Anilina (Nuclear®)

A água também foi utilizada como solvente (inorgânico) para avaliar o grau de inchamento das argilas naturais e sódicas e ainda verificar o comportamento das argilas organofílicas.

#### **3.1.4. Compostos diversos**

- Carbonato de sódio (P.A.)
- Hidróxido de sódio, solução aquosa a 50%
- Acetato de amônio 3M
- Fenolftaleína
- Ácido bórico, solução aquosa a 4%
- Ácido clorídrico 0,1N
- Água destilada

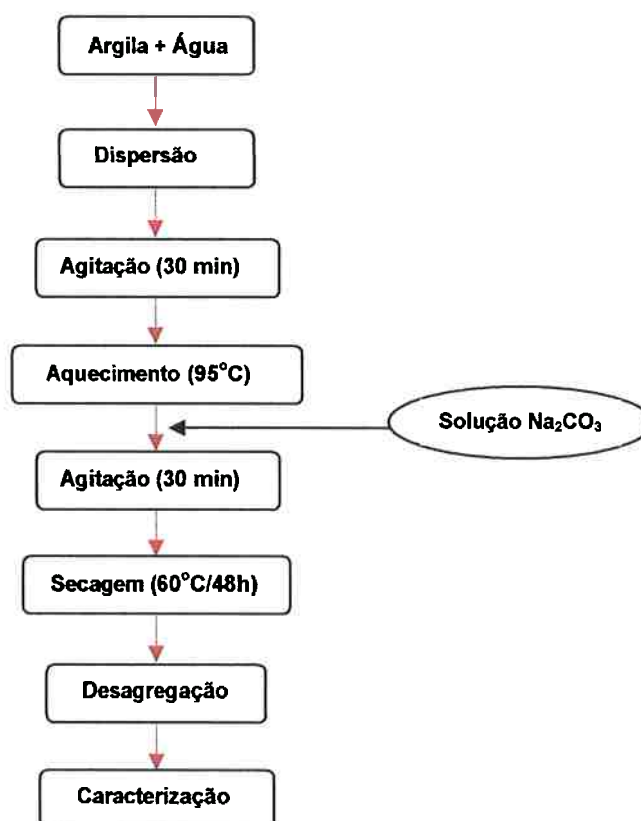
### **3.2. Métodos**

Antes de qualquer tratamento as argilas foram deixadas expostas ao sol em local coberto para eliminar o excesso de umidade e permitir sua desagregação. Ao adquirir o grau de umidade necessário para poder ser triturada, as argilas foram desagregadas inicialmente em martelo de marceneiro e em seguida desagregadas em almofariz e passadas em peneira ABNT #200 (74  $\mu\text{m}$ ). Após este tratamento inicial, as argilas foram conduzidas para estudo.

### 3.2.1. Preparação de argilas sódicas

As argilas esmectíticas brasileiras são predominantemente policatiônicas, a troca por sódio aumenta a distância interlamelar e faz com que as argilas se tornem hidrofílicas, apresentando a capacidade de inchamento em água e formando géis tixotrópicos, característica fundamental para diversas aplicações.

Para a sodificação da argila (**Figura 3.1**) foi preparada uma dispersão de argila em água com concentração de 4% em massa de argila, mantida sob agitação e aquecimento a 95 °C por 30 minutos, em seguida foi adicionado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na concentração de 100 meq  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g argila prosseguindo a agitação por mais 30 minutos. Após resfriamento, a dispersão foi mantida em estufa a 60 °C até secagem total. Por fim os aglomerados secos foram desagregados com auxílio de almofariz e passados em peneira ABNT #200 (0, 074 mm) para serem posteriormente caracterizados.



**Figura 3.1** - Fluxograma do processo de sodificação das argilas.

### **3.2.2. Purificação das argilas**

#### **3.2.2.1. Determinação da quantidade ótima de defloculante**

A quantidade ('ótima') de defloculante utilizada na purificação das argilas foi determinada a partir de ensaios realizados com a argila no estado natural variando-se a concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , considerando a variação quantitativa de argila decantada e em suspensão para cada concentração do sal.

Para este ensaio foram testadas diversas concentrações de carbonato de sódio (de 0 a 180 meq sal/100 g argila), totalizando 10 ensaios, um para cada concentração do sal. Foi escolhida a argila D para o experimento por ter apresentado a maior capacidade de troca catiônica. Inicialmente foi preparada uma dispersão a partir da adição de 2 gramas de argila a 100 mL de água que foi mantida sob agitação por 20 minutos. Após esta etapa foi adicionado o sal de sódio e a mistura permaneceu sob agitação por mais 20 minutos. Após 24 horas a dispersão foi novamente agitada e passada quantitativamente em peneira ABNT #325 (45  $\mu\text{m}$ ). O material argiloso retido na peneira foi pesado após sua secagem para a determinação da quantidade de argila que não permaneceu suspensa na solução aquosa.

O valor adotado, considerado como o valor ótimo da concentração de sal na solução, foi aquele onde obteve-se a melhor relação custo benefício, ou seja, a menor quantidade possível de sal necessária para produzir a maior quantidade de fase argilosa em suspensão.

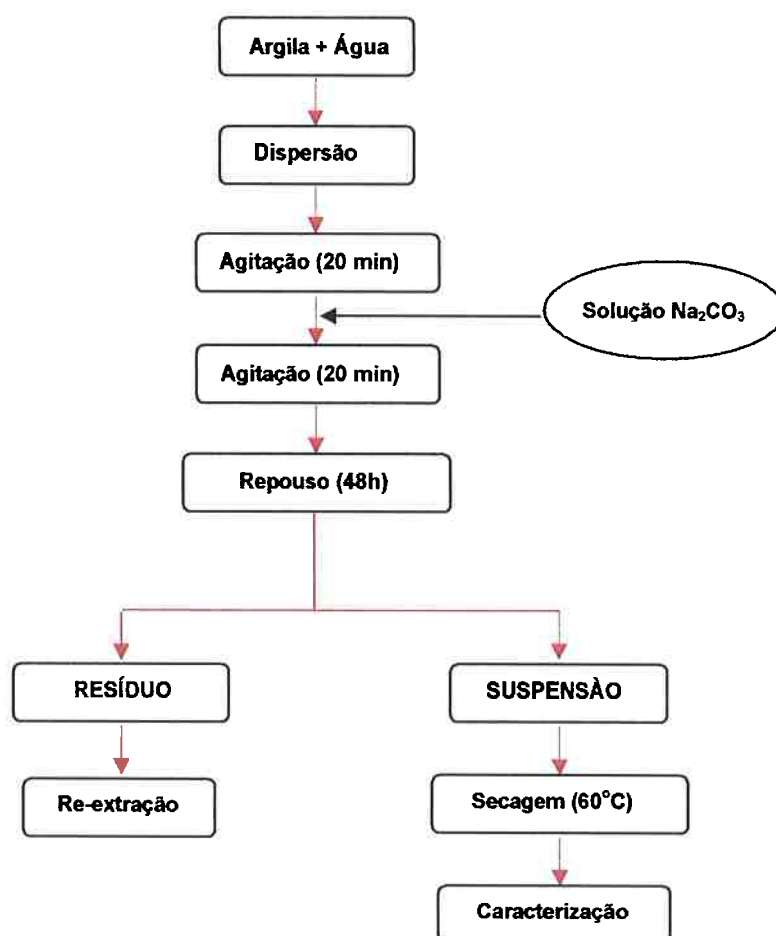
#### **3.2.2.2. Purificação**

Argilas que apresentam elevado grau de impurezas podem ter seu desempenho comprometido. Estas impurezas muitas vezes fazem parte da composição das argilas e podem afetar sua eficiência.

A argila bentonita foi purificada através de procedimento de sedimentação. Este processo consiste em separar, através de sedimentação seletiva, a fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa (impureza) que

sedimenta juntamente com agregados de partículas argilosas de tamanho superior a 2  $\mu\text{m}$ .

Para a purificação (Figura 3.2) a argila foi dispersa em água destilada na concentração de 10 g/L, mantida sob agitação por cerca de 20 minutos com auxílio de agitador mecânico, em seguida foi adicionado como defloculante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na concentração de 100 meq sal/100 g argila prosseguindo a agitação por mais 20 minutos. A dispersão foi transferida para uma proveta de 2000 mL e deixada em repouso por 48 horas para sedimentação seletiva, com base na Lei de Stokes. Após o período de repouso, foi coletado em recipiente cerca de 2/3 do volume líquido contendo a fração argilosa em suspensão que foi levada para estufa a 60 °C, para eliminação da água e obtenção do sólido seco. Para garantir maior eficiência na separação da fração argilosa, foram realizadas mais duas extrações a partir do resíduo depositado no fundo da proveta, porém sem mais adição de carbonato de sódio. Após a secagem, os sólidos argilosos resultantes das três extrações foram pesados para a determinação do grau de pureza da argila.



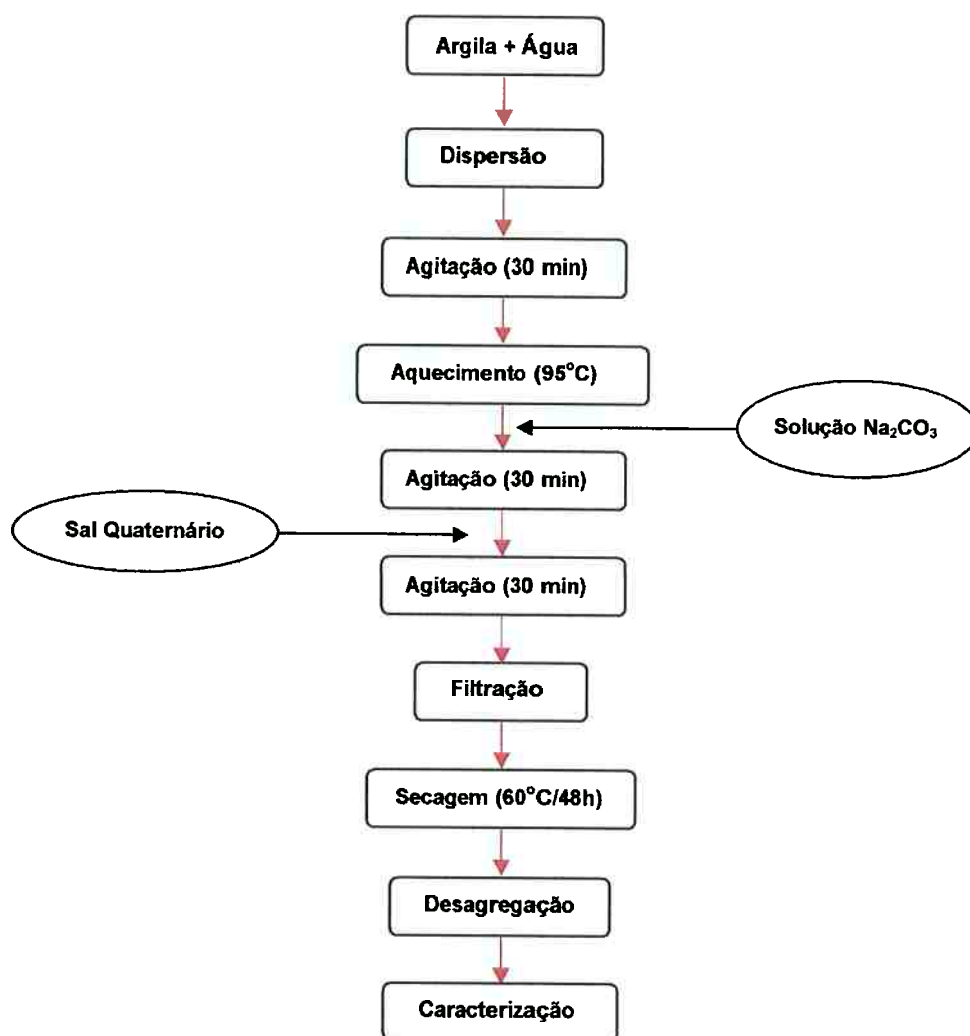
**Figura 3.2** - Fluxograma do processo de purificação das argilas.



### 3.2.3. Preparação de argilas organofílicas

Foram testados três sais quaternários de amônio (Dodigem®, Praepagem® e o Genamim CTAC 50®) para o tratamento de organofilização, a fim de verificar quais argilas organofílicas teriam melhor compatibilidade com os solventes utilizados. As preparações com os três sais foram similares.

Inicialmente uma dispersão contendo 10 g de argila natural (não purificada) e 600 mL de água destilada foi preparada e mantida sob agitação utilizando agitador magnético. Após esta etapa foi adicionado carbonato de sódio a esta dispersão na concentração de 100 meq do sal/100 g de argila, sob agitação constante e aquecimento a 95-97 °C por 30 minutos. Após aquecimento a dispersão foi agitada por aproximadamente 40 minutos para resfriamento e posterior adição do sal quaternário de amônio em excesso em relação ao valor obtido a partir da capacidade de troca catiônica (CTC) da argila. Após a adição de sal, a agitação foi mantida por mais duas horas. Os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Passado esse tempo, o material foi filtrado e lavado com água destilada para a retirada do excesso de sal. A lavagem foi feita com 1.500mL de água destilada empregando Funil de Büchner com Kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo, onde foi utilizado papel de filtro comum e vácuo com 700 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60°C ± 5°C por aproximadamente 48 horas. Os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até obter materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT nº 200 (74 µm) para serem posteriormente caracterizados (**Figura 3.3**).



**Figura 3.3** - Fluxograma da preparação de argilas organofílicas a partir da argila natural policatiônica.

### 3.2.4. Determinação da capacidade de troca catiônica - CTC

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons trocáveis (orgânicos ou inorgânicos) influem consideravelmente nas propriedades físico-químicas e nas aplicações tecnológicas das argilas.

A capacidade de troca de íons dos aluminossilicatos expressa a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas rompidas nas arestas das partículas

e à interação dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  com as cargas nestas ligações rompidas. Os cátions naturalmente fixados são  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , podendo ser trocado por outro cátion, como por exemplo,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  (Souza Santos, 1975).

A capacidade de troca catiônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons trocáveis influem expressivamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. É possível, por exemplo, modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela troca do íon adsorvido (Souza Santos, 1975).

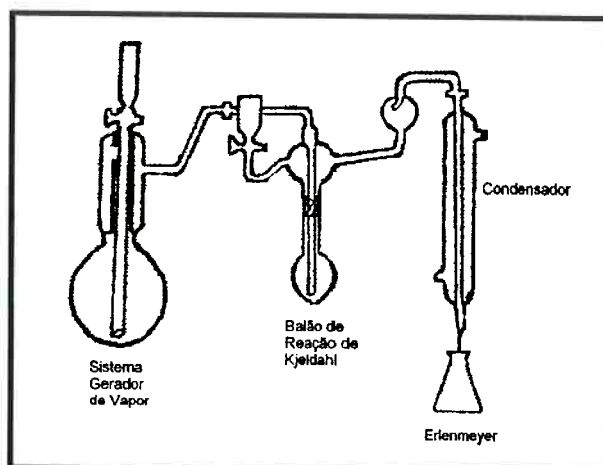
A facilidade de troca ou afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. Quanto maior a valência e menor o grau de hidratação de um cátion, maior será seu poder de troca. A força com que um íon será atraído é proporcional à sua carga iônica, portanto íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será o seu campo elétrico na solução, e conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal.

Inicialmente pesou-se, em uma balança analítica, 5,0 gramas da amostra que foi transferida para um béquer com 200 mL de acetato de amônio 3M, a solução seguiu para a agitação magnética constante onde permaneceu durante 12 horas.

Após este período centrifugou-se para coletar apenas a amostra, que foi lavada com álcool etílico para retirar o excesso de acetato de amônio e centrifugada novamente. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à  $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 horas para secagem.

Após a secagem, o material foi desagregado manualmente em almofariz. Em balança analítica pesou-se 1,5 gramas do material que foi transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho. O esquema da destilação de Kjeldahl é mostrado na **Figura 3.4**.



**Figura 3.4** – Esquema de destilação de Kjeldahl. Adaptado de Botelho [2006].

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Em seguida injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. A amônia liberada passa por um destilador e é recebida em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha, adquire cor verde à medida que vai recebendo amônia.

Encerrada a destilação, o erlenmeyer foi retirado do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até viragem da coloração obtendo-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (em mL) gasto na titulação.

Para a determinação da CTC é utilizada a seguinte expressão:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{m}$$

Onde:

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

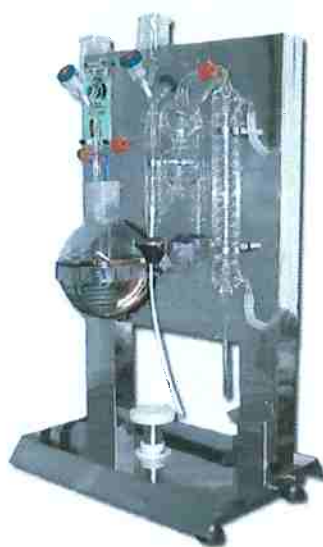
N – normalidade do HCl = 0,1N

f – fator de conversão do ácido = 1

$V_{HCl}$  – volume de HCl gasto na titulação (mL)

m = massa da amostra (g) utilizada no ensaio

Para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi utilizado um destilador de Kjeldahl (**Figura 3.5**) da marca Marconi, modelo MA-036Plus, do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).



**Figura 3.5** - Aparelho de Kjeldahl. Adaptado de Botelho [2006].

### 3.2.5. Teste de inchamento de Foster

O inchamento de Foster é utilizado desde os anos 50 do século passado (Foster, 1953) para verificar o grau de compatibilidade de argilas esmectíticas sódicas em água. Quanto maior o grau de dispersão, maior o inchamento de Foster. Uma variante deste ensaio foi utilizada por Valenzuela-Díaz para verificar a afinidade de argilas esmectíticas organofílicas com as moléculas orgânicas dos solventes.

Em uma proveta de 100 mL de capacidade foi adicionado lentamente 1 grama de argila a 50 mL do dispersante a ser analisado. O sistema foi deixado em repouso por 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento de Foster sem agitação. Depois a argila foi agitada com auxílio de uma bagueta durante 5 minutos, sendo deixado o sistema novamente em repouso por mais 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento de Foster com agitação.

Valores iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados como “não inchamento”; de 3 a 5 mL como “inchamento baixo”; de 6 a 8 mL como “inchamento médio” e acima de 8 mL/g como inchamento alto.

### **3.3. Caracterização das Bentonitas**

A constituição de produtos cerâmicos e suas características dependem da natureza e da quantidade dos minerais ou compostos químicos presentes e de outros parâmetros próprios da matéria-prima como a granulometria, o comportamento térmico e o comportamento em presença de água.

As argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturaram durante o processo de formação. Assim, caracterizar uma argila é conhecer a variabilidade de suas propriedades, utilizando-se técnicas comuns (como as usadas para medir propriedades físicas e mecânicas) ou mais sofisticadas (como é o caso da difração de raios-X) (SOUZA SANTOS, 1975).

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de argilas, as mais usuais são: análise química, análise térmica, análise mineralógica através de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de troca catiônica, além de propriedades tecnológicas que refletem os resultados do tratamento térmico como a retração linear, porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica.

#### **3.3.1. Análise Química**

A análise química consiste em determinar a composição de uma matéria-prima em percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo.

A análise química pode ser realizada através de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos geralmente utilizam reações de precipitação seletiva e

reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser através de espectrofotometria ou ainda por fluorescência de raios-X.

Atualmente a fluorescência de raios-X é freqüentemente utilizada para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido e preciso.

A fluorescência de raios-X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não apenas uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) como também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios-X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitado. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados do átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis atômicos mais internos, camadas K ou L. Ao receber energia esses elétrons excitados passam para níveis eletrônicos mais energéticos. Quando o átomo retorna ao seu estado fundamental, a energia inicialmente recebida é liberada, desta forma podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  ou  $M \rightarrow L$ . O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

### 3.3.2. Umidade

As argilas, no seu estado natural, podem apresentar algumas diferenças no grau de umidade como consequência da sua origem geológica e procedência.

As argilas contêm, normalmente, teores consideráveis de umidade, em especial, argilas do grupo das montmorilonitas que, além da água depositada nos espaços vazios formados entre os grãos, possui água interlamelar, água de coordenação e também água adsorvida entre as camadas estruturais das esmectitas, as quais podem ser totalmente eliminadas apenas em temperaturas superiores a 250 °C. Para determinação da umidade foi utilizada a técnica

tradicional, também denominada “método direto” que consiste em manter três alíquotas contendo aproximadamente um grama cada, em estufa com temperatura controlada de 110 °C por um tempo mínimo de 24 horas ou até que o peso se mantenha praticamente constante, o que implica numa perda de água resultante apenas da evaporação, ou seja, moléculas de água existentes entre os grãos da argila e não ligadas quimicamente a elas. O teor de umidade é calculado pela diferença de peso das amostras no início e no final do processo, conforme a fórmula abaixo. Esta diferença corresponde ao teor de água retirada.

Umidade base úmida: 
$$U(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

Onde  $P_u$  = peso úmido e  $P_s$  = peso seco.

O valor apresentado para as argilas A a E corresponde à média aritmética dos três valores obtidos.

### 3.3.3. Cor

A determinação da cor após queima em determinadas temperaturas pode ser utilizada como um dos mais simples ensaios de laboratório preliminares para a classificação de argilas para fins industriais. Logicamente a cor não é uma propriedade determinante de classificação das argilas, porém, associadas a outras propriedades mecânicas e químicas, pode colaborar na determinação dos resultados. A cor apresentada por uma argila após sua queima em diferentes temperaturas é uma consequência de sua composição mineralógica e química, e é capaz de prever um ou mais usos cerâmicos tecnológicos prováveis.

As bentonitas, classificadas como “argilas especiais” por SOUZA SANTOS (1975), costumam apresentar cor creme-esverdeado após secagem a 110 °C, creme-escuro na queima a 950 °C e marrom-escuro na queima a 1250 °C, podendo apresentar algumas variações para argilas de um mesmo grupo, uma vez que a cor é resultado da composição química da argila e pode haver alterações químicas conforme o local de formação e as substituições isomórficas durante a formação da argila.



### 3.3.4. Difração de raios-X

A técnica de Difração de raios X (X-Ray Diffraction - XRD) desempenha um papel importante na determinação das propriedades estruturais de muitos materiais, orgânicos ou inorgânicos (CULLITY, 1967). No caso das argilas, possibilita a identificação dos minerais presentes pela determinação das características cristalográficas e suas distâncias interatômicas, determinando assim as fases cristalinas presentes no material (BROWN, 1980).

A partir dos difratogramas de raios-X podem ser identificados parâmetros de rede, tamanhos de grãos, isomorfismo, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais (FANTINI, 1998).

Na caracterização de argilominerais a utilização da técnica de difração de raios-X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria apenas os elementos químicos presentes no material, não a forma como eles estão ligados (BLEICHER, 2000).

A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades de seus componentes permitem avaliar os beneficiamentos que possam ser feitos para alterar uma ou várias propriedades do material, e melhorar as propriedades do produto final.

As argilas foram submetidas à difração de raios X para identificação dos argilominerais e minerais presentes nas mesmas e também para avaliar se as bentonitas modificadas (sódicas, glicoladas e organofílicas) apresentam diferença no espaçamento basal comparado com as argilas naturais. Os ensaios foram realizados com amostras em forma de pó, passadas em peneira ABNT #200 (75 $\mu$ m).

O equipamento utilizado foi X'PERT MPD da marca Philips com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, com velocidade de 1,5  $^\circ$ /min, passo  $2\theta$  de 0,020  $^\circ$  e tempo de passo de 1,00 s, com varredura variando de 2 a 90 $^\circ$  ( $2\theta$ ), em equipamento pertencente ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

### 3.3.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectrofotometria é o processo instrumental de medição fundamentado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção mais utilizada na espectroscopia infravermelha está situada entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Tem havido também algum interesse nas regiões do infravermelho próximo ( $14000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) e do infravermelho distante ( $700-200\text{ cm}^{-1}$ ) (SILVERSTEIN, 2000; MURADIAN, 1980).

Sabe-se que a espectroscopia de absorção no infravermelho é umas das técnicas analíticas mais utilizadas em laboratórios de pesquisa, tanto nas indústrias quanto nos meios acadêmicos, sendo tão importante quanto às técnicas instrumentais modernas, tais como: a espectroscopia no ultravioleta, espectroscopia de absorção atômica, difração de raios-X, etc.

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material, uma vez que cada grupo absorve em uma frequência de radiação característica na região do infravermelho.

Algumas vantagens dessa técnica são: a facilidade na preparação da amostra, a possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos, a análise de amostras líquidas e gasosas, bem como o custo, o tamanho e a versatilidade do equipamento necessário para as análises (FARMER, 1968).

As amostras foram analisadas em comprimentos de onda na faixa de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se o método da refletância difusa, através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, do Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LPC/PMT/EPUSP).

### 3.3.6. Análise Térmica

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), posteriormente sendo adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Uma das técnicas de análise térmica é a análise térmica diferencial (ATD) que tem como principal função indicar através de picos endotérmicos ou exotérmicos a comprovação da existência de minerais essenciais às argilas e que influenciam nas propriedades do material (SILVEIRA & SALLET, 2002).

O método de análise térmica diferencial (DTA) é de uso corrente no Brasil no estudo de argilas, visando principalmente à identificação dos argilominerais presentes. No caso de argilas plásticas para uso em cerâmica vermelha é tradicional o uso de DTA para identificação mineralógica (Souza SANTOS, 1989).

Esta técnica permite observar as transformações que geram trocas energéticas, devido a fenômenos físicos ou químicos. Estas trocas energéticas podem ser endotérmicas (onde ocorre absorção de calor) ou exotérmicas (onde ocorre liberação de calor). Para cada troca energética, aparece um pico no gráfico, e de acordo com a temperatura desses picos e sua direção, pode-se identificar o mineral, ou a transformação ocorrida com a amostra. Na tabela 3.1 se encontram registradas as principais transições que ocorrem na análise térmica diferencial, classificados como exotérmicos ou endotérmicos.

**Tabela 3.1** - Principais transições que ocorrem na análise térmica diferencial.

Endotérmicos	Exotérmicos
Fusão	Cristalização
Vaporização	Condensação
Sublimação	Solidificação
Desolvatação	Adsorção
Decomposição	Solvatação
Degradação	Decomposição
Transição vítrea	Oxidação
Relaxamento Vítreo	Degradação

Outra técnica bastante utilizada é a análise termogravimétrica (TG) que determina a perda ou ganho de massa que uma amostra sofre em função da temperatura e /ou tempo (BARBA et al., 1997). A amostra é aquecida de maneira controlada, até uma temperatura pré-determinada, com velocidade constante. Este método de análise complementa a análise térmica diferencial por fazer distinção entre as reações onde ocorre perda de massa e as reações onde não ocorre.

De uma maneira geral os argilominerais apresentam características de comportamento térmico semelhantes, como perda de água e transformações de fases.

Os ensaios de análise térmica das argilas no estado natural foram realizados em equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da TA Instruments, modelo SDT Q600 do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EPUSP) e das argilas tratadas com sal quaternário de amônio foram realizadas na Universidade Pontifícia Mackenzie utilizando um equipamento Netzsch, modelo STA 409C. As condições de realização da análise foram:

- ✓ Gás de purga: Nitrogênio.
- ✓ Vazão do gás: 100 mL/min.
- ✓ Taxa de aquecimento: 10°C/min.
- ✓ Temperatura final: 1000 °C.

### 3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise micro estrutural constitui-se em um importante instrumento na investigação da morfologia de materiais, sendo de grande utilidade por permitir correlações entre microestruturas-defeitos-propriedades do material.

Esta metodologia é de considerável importância nos estudos mineralógicos, tendo-se em vista que possibilita reunir informações diversas sobre a amostra, tais como: textura e topografia, distribuição dos elementos presentes, composição e homogeneidade química dos minerais, etc, registradas fotograficamente sob aumentos da ordem de alguns milhares de vezes.

As argilas naturais e modificadas tiveram sua morfologia verificada através de microscopias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LabMicro/PMT/EPUSP).

A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) e fixada ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram realizadas com aumentos de 100 a 30000 vezes. Este equipamento também possui um sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva de raios-X (EDX) da marca Oxford, modelo 7060 acoplado, sendo possível a realização de análise química semi-quantitativa das argilas.

### 3.3.8. Propriedades Mecânicas

A determinação de características como retração linear, porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão é fundamental para o estudo das propriedades cerâmicas, permitindo a classificação da argila quanto a seu uso tecnológico. A determinação destas propriedades é feita a partir dos corpos de prova prensados e queimados nas temperaturas 110 °C, 500 °C e 950 °C, utilizando informações como peso seco, peso úmido, peso imerso e

dimensões tais como largura, espessura e comprimento dos corpos de prova, conforme método utilizado por SOUZA SANTOS (1975).

As fórmulas de cada propriedade estão representadas abaixo:

✓ **Retração Linear Total**

$$Rt(\%) = \frac{C_i - C_q}{C_i} \times 100$$

$C_q$  = comprimento do c.p. queimado

$C_i$  = comprimento inicial do c.p. (cm) a verde

✓ **Absorção de Água (AA)**

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_q}{P_q} \times 100$$

$P_u$  = peso do c.p. úmido (em g)

$P_q$  = peso do c.p. queimado (em g)

✓ **Porosidade Aparente (PA)**

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_q}{P_u - P_i} \times 100$$

$P_u$  = peso do c.p. úmido (em g)

$P_q$  = peso do c.p. queimado (em g)

$P_i$  = peso do c.p. imerso em água (em g)

✓ **Massa Específica Aparente**

$$MEA(g/cm^3) = \frac{PA}{AA}$$

$P_u$  = peso do c.p. úmido (em g)

$P_q$  = peso do c.p. queimado (em g)

$P_i$  = peso do c.p. imerso em água (em g)

$$MEA(g/cm^3) = \frac{P_q}{P_u - P_i}$$

✓ Tensão de Ruptura à flexão (TRF)

$$TRF = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot a^2 \cdot b}$$

P= carga de ruptura

L= distância entre os cutelos de apoio

a= espessura (ou altura) do c.p. (cm)

b= largura do c.p. (cm)

### 3.3.9. Ensaio de Sorção

As argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações em diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo, na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos, no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo e em revestimentos de aterros. Considerando-se, em especial, que áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns e visando a remediação desse problema, tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas como adsorventes.

O teste de avaliação da capacidade de sorção em solventes orgânicos é realizado com base no método "Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents" conforme a norma ASTM F726-99 e ASTM F716-82, sendo realizado com diversos líquidos orgânicos. Os solventes testados foram: álcool etílico, álcool metílico, tolueno, gasolina, querosene, óleo de soja, água destilada, acetona, hexano e anilina. Água destilada foi também utilizada no teste para verificar a propriedade hidrofóbica das argilas organofílicas, bem como avaliar a capacidade de inchamento das argilas natural e sódicas em água.

Para a realização do ensaio, pesou-se 1,0g da amostra que foi colocada em "cestinha" metálica, construída a partir de tela de aço inox com malha ABNT 200 (abertura 75 µm), de peso conhecido, este conjunto permaneceu imerso por 15 minutos em recipiente que continha o solvente. Após este período ergueu-se a "cestinha" deixando escorrer o excesso de solvente durante 15 segundos e pesou-se novamente o conjunto. Para minimizar possíveis erros de pesagem, foi realizado o

experimento sem a argila (branco), o qual consiste na determinação da quantidade de líquido retido nos poros da peneira, este peso foi descontado do peso final de material adsorvido ( $P_2$ ). A quantidade de solvente adsorvido foi calculada a partir da equação:

$$Ad = \left[ \frac{(P_2 - P_1)}{P_1} \right] \times 100$$

Sendo:

$P_2$ =Peso do material adsorvido, descontado o branco;

$P_1$ = Peso do material adsorvente seco;

Ad=Eficiência da adsorção para o fluído e o adsorvente testado.



# CAPÍTULO 4

## Resultados e Discussão

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise Química

A Tabela 4.1 apresenta a composição química percentual, das amostras naturais, de óxidos presentes em cada uma das argilas analisadas. A partir desses dados, nota-se que entre os principais cátions trocáveis das argilas montmoriloníticas,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  não há um cátion predominante o que evidencia a natureza policatiônica das argilas. De um modo geral, todas as argilas, exceto a argila A, apresentaram elevado teor de ferro, principalmente para as argilas C, D e E, o que é característico das argilas de Boa Vista, PB [Amorim, 2002]. O elevado teor de ferro colabora para o abaixamento da temperatura de desidroxilação, diminuindo a estabilidade térmica do material [Leite et al, 2000].

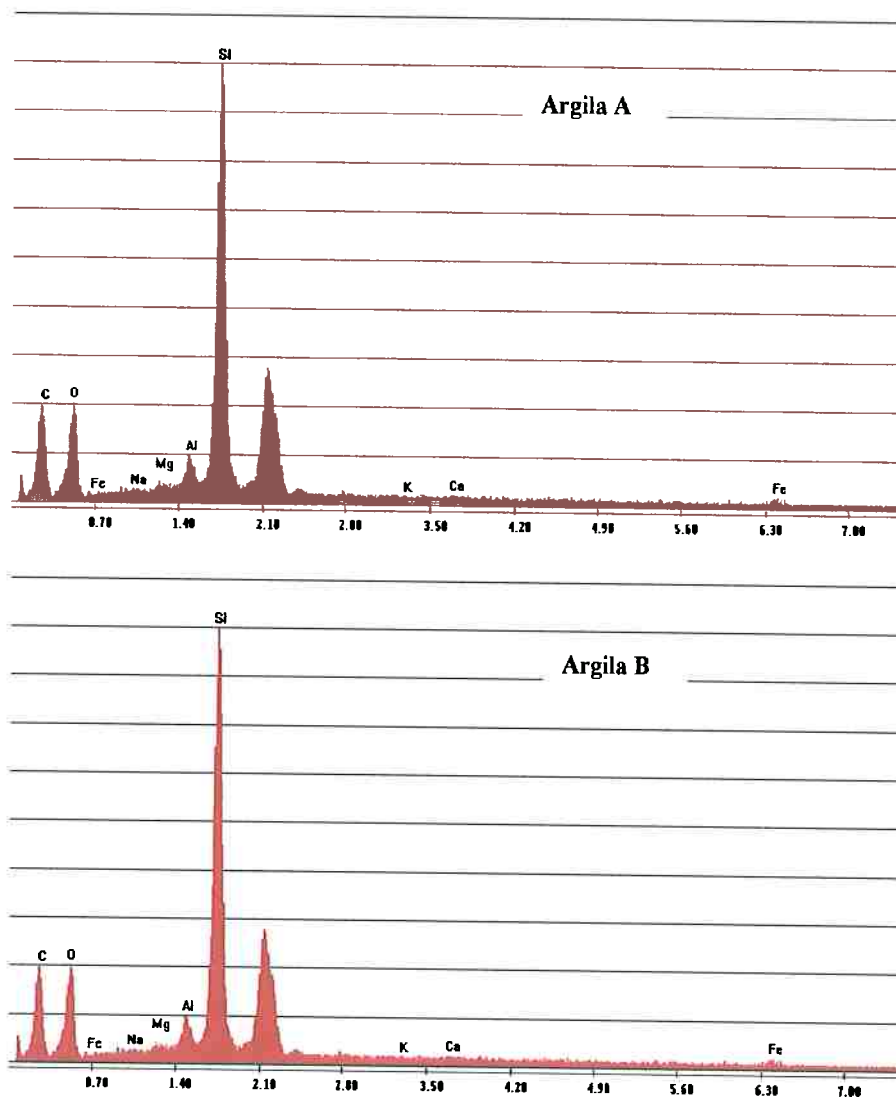
Quimicamente a argila A se destaca das demais pelo alto teor de  $\text{SiO}_2$  e baixos teores de alumínio, sugerindo tratar-se de uma argila com considerável presença de quartzo, conforme confirmado por difração de raio-X e por microscopia eletrônica de varredura. A argila A apresenta ainda baixo teor de ferro, comparado com as demais argilas. As argilas B, C, D e E apresentam teor de ferro bastante elevado, sugerindo a possibilidade de se tratar de argilas montmoriloníticas ou membros das séries nontronita-beidelita. Rodrigues (2004) e Amorim (2006) encontraram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho para argilas da região de Boa Vista.

**Tabela 4.1-** Composição química (% em massa) das argilas A a E obtidas por fluorescência de raios-X. Fonte: \* Rodrigues et al., 2004, \*\* Amorim et al., 2006.

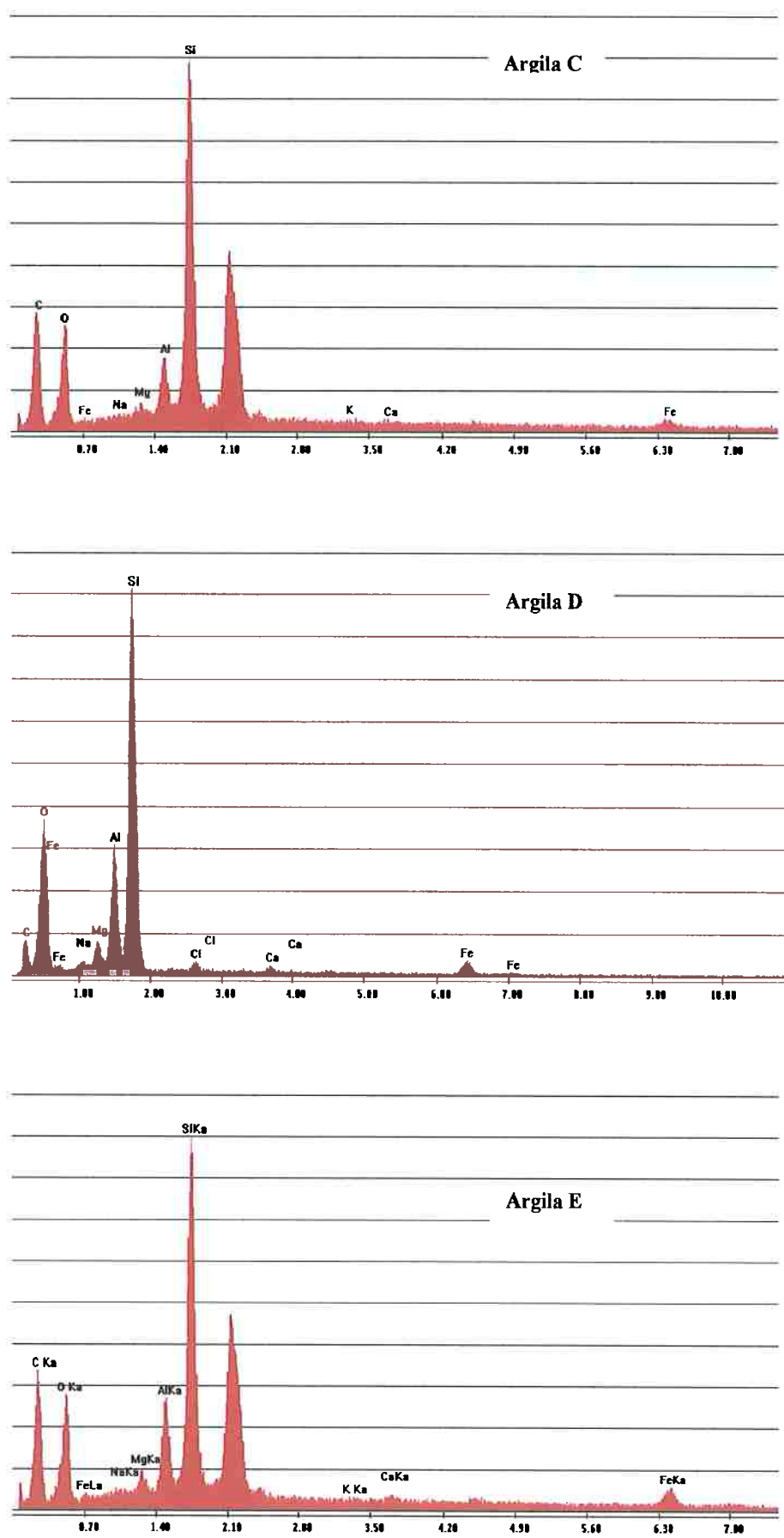
	A	B	C	D	E	Boa Vista*	Bofe **
$\text{SiO}_2$	88,510	77,550	69,180	69,850	62,470	61,17	67,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,310	9,020	13,830	11,920	15,530	16,38	15,10
MnO	0,002	0,003	0,006	0,004	0,005	Traços	-
MgO	0,790	1,490	2,110	2,360	3,060	2,69	2,02
CaO	0,290	0,550	0,540	0,700	0,910	0,98	Traços
$\text{Na}_2\text{O}$	0,390	0,190	0,460	0,670	0,580	0,32	0,28
$\text{K}_2\text{O}$	0,060	0,110	0,240	0,170	0,250	0,27	0,08
$\text{TiO}_2$	0,285	0,416	0,724	0,575	0,941	0,85	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,007	0,025	0,022	0,035	0,058	0,15	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,660	4,810	5,430	6,130	6,330	8,00	4,80
Perda ao fogo	3,030	5,260	6,730	6,520	8,940		9,38
Total	99,334	99,424	99,272	98,934	99,074	-	-

Metais como Ba, Ce, Co, Cr, Ni, Pb, entre outros, foram encontrados em concentrações traço, totalizando 100%.

A análise química semi-quantitativa das argilas foi obtida através de espectros EDS (energy dispersive spectroscopy) em equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura e está representada na Figura 4.1. Os resultados EDS mostram que as argilas são compostas predominantemente por silício, apresentando ainda teores de alumínio, cálcio, potássio, ferro, sódio e carbono. Nota-se pela comparação das alturas dos picos que a argila A apresenta menor concentração de alumínio, quando comparada às demais argilas, corroborando com os resultados obtidos por fluorescência de raios-X.



**Figura 4.1** - Análise química semi-quantitativa por EDS das argilas A e B no estado natural.



**Figura 4.2 - Análise química semi-quantitativa por EDS das argilas C a E no estado natural.**

## 4.2. Umidade

As umidades, base seca, das amostras como recebidas estão apresentadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2-** Teor de umidade das argilas naturais

Argila	Umidade (%)
A	5,52
B	12,69
C	7,13
D	6,08
E	6,04

A partir desses dados nota-se que as amostras, com exceção da B, apresentaram baixos valores de umidade, o qual é benéfico no processamento das mesmas, pois poderão ser submetidas a processos de moagem diretamente (sem a necessidade de tratamentos prévios de secagem). Ainda, observa-se que a argila A apresentou o menor valor de umidade, sugerindo o elevado teor de sílica, conforme determinado por análise química.

## 4.3. Cor

As Figuras 4.2 a 4.6 mostram as variações ocorridas na cor devido a tratamentos térmicos para as argilas utilizadas neste trabalho.



**Figura 4.2 -** Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila A, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C (da esquerda para a direita).



**Figura 4.3** - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila B, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C (da esquerda para a direita).



**Figura 4.4** - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila C, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C (da esquerda para a direita).



**Figura 4.5** - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila D, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C (da esquerda para a direita).



**Figura 4.6** - Variação da cor conforme temperatura de tratamento da argila E, natural, 110 °C, 350 °C e 500 °C (da esquerda para a direita).

A partir das figuras observa-se a tendência das argilas à mudança de cor com o aumento da temperatura de queima do material, provavelmente como consequência de processos químicos que ocorrem durante a queima, não somente atribuídos ao ferro, como também aos demais elementos que fazem parte da constituição da argila, segundo Souza Santos (informação verbal)<sup>1</sup>. É importante observar que novamente a argila A se destaca das demais por não apresentar uma evolução gradual das cores com o aumento da temperatura de queima.

#### **4.4. Purificação das Argilas**

##### **4.4.1. Quantidade “ótima” de Defloculante**

A escolha da argila e a quantidade de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adicionada à dispersão de argila foram determinadas com base no resultado da capacidade de troca catiônica (CTC) e na eficiência da separação da fração argila das partículas de maior tamanho, respectivamente, conforme procedimento descrito anteriormente. Foi utilizada para o ensaio a argila D que apresentou maior capacidade de troca catiônica (Tabela 4.6). Os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 4.3.

A partir dos dados obtidos no ensaio (Tabela 4.3), nota-se que na ausência do carbonato de sódio apenas 73% da massa inicial de argila era composta por partículas de tamanho inferior ou igual a 45  $\mu\text{m}$ . Com a adição de apenas 20 meq do sal/100 g de argila esse percentual foi superior a 95%. Para determinar a quantidade de sal utilizada na transformação das argilas policatiônicas em sódicas, avaliou-se a relação entre a eficiência na separação das partículas e a quantidade de sal empregada para sua defloculação. Decidiu-se utilizar a concentração de 100 meq sal/100 g de argila por apresentar elevada quantidade de argila defloculada com uma quantidade intermediária de defloculante. Souza Santos [1975] obteve resultado semelhante ao trabalhar com argilas brasileiras.

<sup>1</sup> Conversa com o professor Pêrsio Souza Santos no laboratório do LMPSol, em dezembro de 2010.

**Tabela 4.3-** Teores percentuais da fração argila e massa do resíduo seco retido na peneira após filtração em peneira #325 para a argila D em diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Massa argila (g)	meq sal /100 g argila	Resíduo seco (g)	Fração argila (%)
2,008	0	0,54	73,1
2,008	20	0,09	95,5
2,004	40	0,07	95,5
2,005	60	0,07	96,5
2,008	80	0,26	87,0
2,006	100	0,06	97,0
2,005	120	0,09	95,5
2,007	140	0,07	96,6
2,009	160	0,04	98,0
2,007	180	0,06	97,0

Estabelecida a quantidade de carbonato de sódio utilizado na transformação das argilas em sódicas, as demais argilas foram tratadas com a mesma concentração de sal (100 meq/100 g de argila), obtendo-se os resultados expressos na tabela 4.4.

**Tabela 4.4-** Teores percentuais da fração argila e massa do resíduo seco retido na peneira após filtração em peneira #325 com adição de 100meq  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /100 g de argila.

Argila	Massa argila (g)	Resíduo seco (g)	Fração argila (%)
A	2,001	0,168	91,6
B	2,001	0,034	98,3
C	1,999	0,044	97,8
D	2,006	0,060	97,0
E	2,003	0,035	98,3

Observa-se que as argilas B, C, D e E apresentaram valores percentuais correspondentes a partículas inferiores ou iguais a 45  $\mu\text{m}$  bem próximos, enquanto que a maior quantidade residual retida na peneira foi observada para a argila A mostrando menor grau de pureza comparada às demais.



#### 4.4.2. Grau de Pureza das argilas

A Tabela 4.5 mostra a porcentagem das argilas que permaneceram em suspensão após a adição de 100 meq  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /100 g de argila. Este procedimento visa a separação das frações argilosas que apresentam tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 4.5-** Porcentagem de partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$  das argilas analisadas

Argila	Pureza (%)
A	17
B	19
C	26
D	49

Não foi possível realizar a purificação da argila E uma vez que quase a totalidade do material permaneceu em suspensão, impossibilitando sua separação, sugerindo que a argila possui no estado natural, alto teor de argilominerais, possivelmente acima dos 90%.

#### 4.5. Capacidade de Troca Catiônica

Foi verificada a capacidade de troca catiônica das argilas a partir do seu estado natural, utilizando-se o método do acetato de amônio, descrito anteriormente. As determinações da capacidade de troca catiônica foram feitas em duplicata. A tabela 4.6 mostra os resultados de CTC das argilas obtidos em cada ensaio e o valor médio (media aritmética),

**Tabela 4.6-** CTC das argilas esmectíticas sódicas.

Argila	CTC 1	CTC 2	CTC <sub>média</sub> (meq/100g argila)
A	50,52	49,26	49,9
B	62,21	63,12	62,7
C	86,38	86,98	86,7
D	88,32	87,21	87,8
E	83,17	82,39	82,8

Observa-se, que a argila A apresentou menor valor de CTC, inferior a quantidade comumente encontrada para esmectitas da região de Boa Vista – PB [Amorim, 2002], provavelmente devido à elevada quantidade de impurezas, confirmada pela análise química. Os maiores valores de CTC foram apresentados pelas argilas C, D e E. Valores similares foram apresentados por Amorim (2004) e Souza Santos (1975) em estudos com argilas da região de Boa Vista – PB.

#### 4.6. Difração de Raios-X

As Figuras 4.7 a 4.10 apresentam os difratogramas de raios-X das argilas A a E, respectivamente. Pode-se observar a partir dos difratogramas que todas as argilas apresentam perfis de difração bastante semelhantes, sugerindo que, apesar de serem extraídas de jazidas diferentes, apresentam constituições mineralógicas similares. Resultados semelhantes aos desse trabalho foram obtidos por Bertagnolli (2009) e Silva et al (2006b), entre outros, para argilas de Boa Vista – PB.

Nota-se que todas as argilas apresentam difratogramas típicos da bentonita contendo argilominerais do grupo das esmectitas com pico referente à distância interplanar basal  $d_{(001)}$  em aproximadamente 14-15 Å, o que caracteriza uma esmectita hidratada. Notam-se também picos correspondentes a caulinita e minerais acessórios como quartzo e feldspato, em acordo com o que foi relatado por Souza Santos (1975).

A Tabela 4.7 apresenta os dados baseados nos difratogramas de raios-X, onde se relatam a posição dos principais picos encontrados para as argilas A a E, as distâncias interplanares (Å) e a atribuição mineralógica.

Observa-se ainda a existência do pico de difração referente à distância interplanar  $d_{(060)}$  de 1,49 Å, sugerindo que as argilas esmectíticas são dioctaédricas, conforme descrito por Moore (1997) e Šrodoň (2006).

**Tabela 4.7** - Dados de difração para as argilas A a E, com distâncias interplanares em Å.

Argila	Esmectitas		Caulinita *	Feldspato	Quartzo
	$d_{(001)}$	$d_{(060)}$			
A	14,04	1,49	3,13	4,46	4,28 – 4,07 – 2,49 – 2,03
B	14,80	1,49	3,11	4,46	4,25 – 4,05 – 2,49 – 2,03
C	14,80	1,49	3,10	4,46	4,44 – 4,06 – 2,49 – 2,04
D	14,70	1,49	3,09	4,46	4,47 – 4,06 – 2,49 – 2,11
E	15,09	1,49	3,09	4,46	4,07 – 2,49 – 2,04

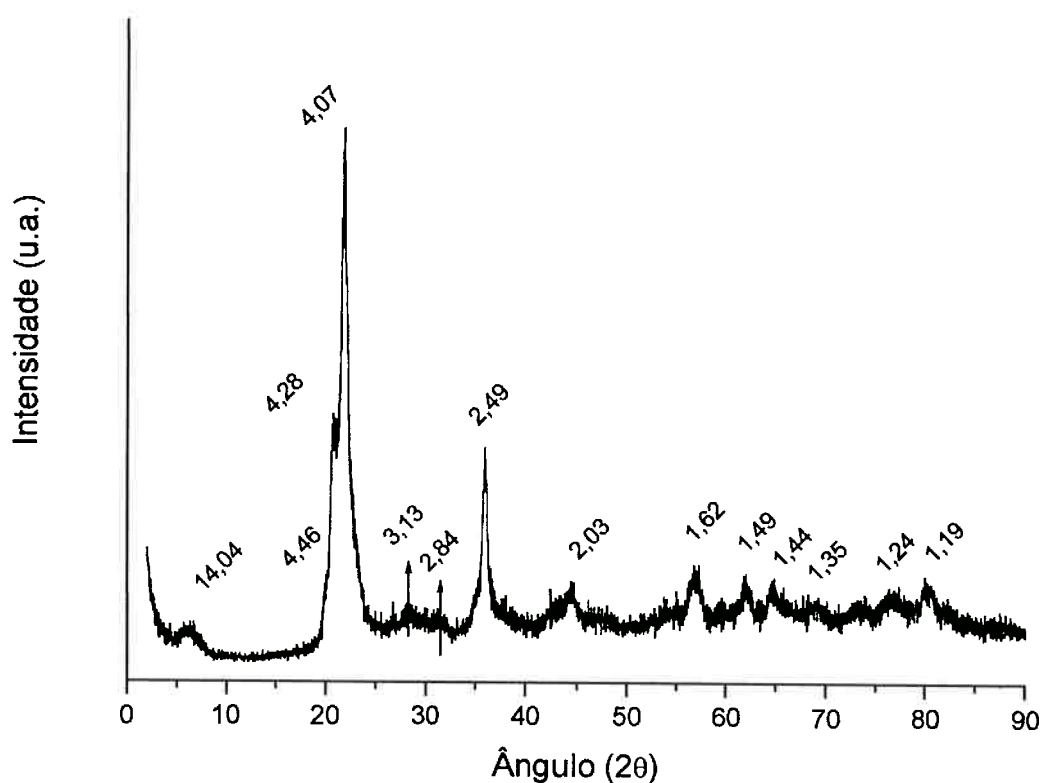
- Possivelmente Caulinita

Observa-se pelos difratogramas de raios-X das argilas A a E mostrados nas Figuras 4.6 a 4.10 que o pico principal das esmectitas referente à distância interplanar basal  $d_{(001)}$  ocorre em todas as argilas evidenciando que todas apresentam o argilomineral esmectítico. Os valores de  $d_{(001)}$  para as argilas estão entre 14 Å (para a argila A) e 15 Å (para a argila E). Valores intermediários são encontrados para as argilas B, C e D, conforme mostrado na Tabela 4.7.

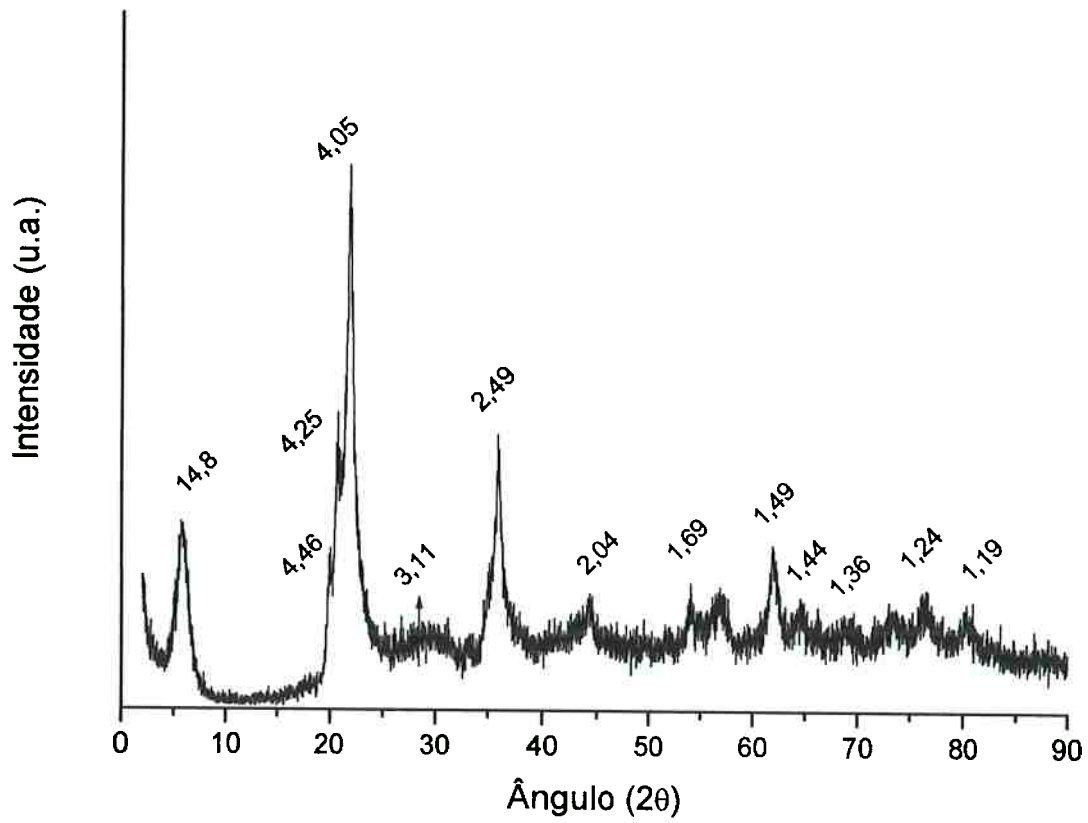
Considerando-se ainda os difratogramas de raios-X das argilas A a E, é importante observar que o pico das argilas A e B (Figuras 4.7 e 4.8) relacionados à distância interplanar basal  $d_{(001)}$  da esmectita apresenta intensidade relativamente baixa quando comparado ao pico de quartzo. No caso das argilas C e D (Figura 4.8 e 4.9) a diferença de intensidade torna-se menos expressiva, enquanto que para a argila E o pico da esmectita apresenta maior intensidade comparada ao pico de quartzo. Estes resultados sugerem que a argila E apresenta o maior grau de pureza, ou seja, a esmectita é apresentada como fase predominante na argila E. As argilas A e B contêm teores mais elevados de minerais acessórios enquanto que as argilas C e D apresentam graus intermediários de pureza. Esses resultados corroboram com aqueles obtidos pela análise química, CTC e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Segundo Souza Santos (1975), a montmorilonita na forma anidra (com os cátions trocáveis na forma anidra) costuma apresentar espaçamento basal  $d_{(001)}$  em torno de 9,6 Å, enquanto que na forma hidratada poderá variar de acordo com o grau de hidratação. Nas galerias das argilas, a água que hidrata os cátions trocáveis aparentemente toma a forma de estruturas bidimensionais, ou lâminas que estão presentes sempre em números inteiros, 0, 1, 2 ou 3, como função da umidade

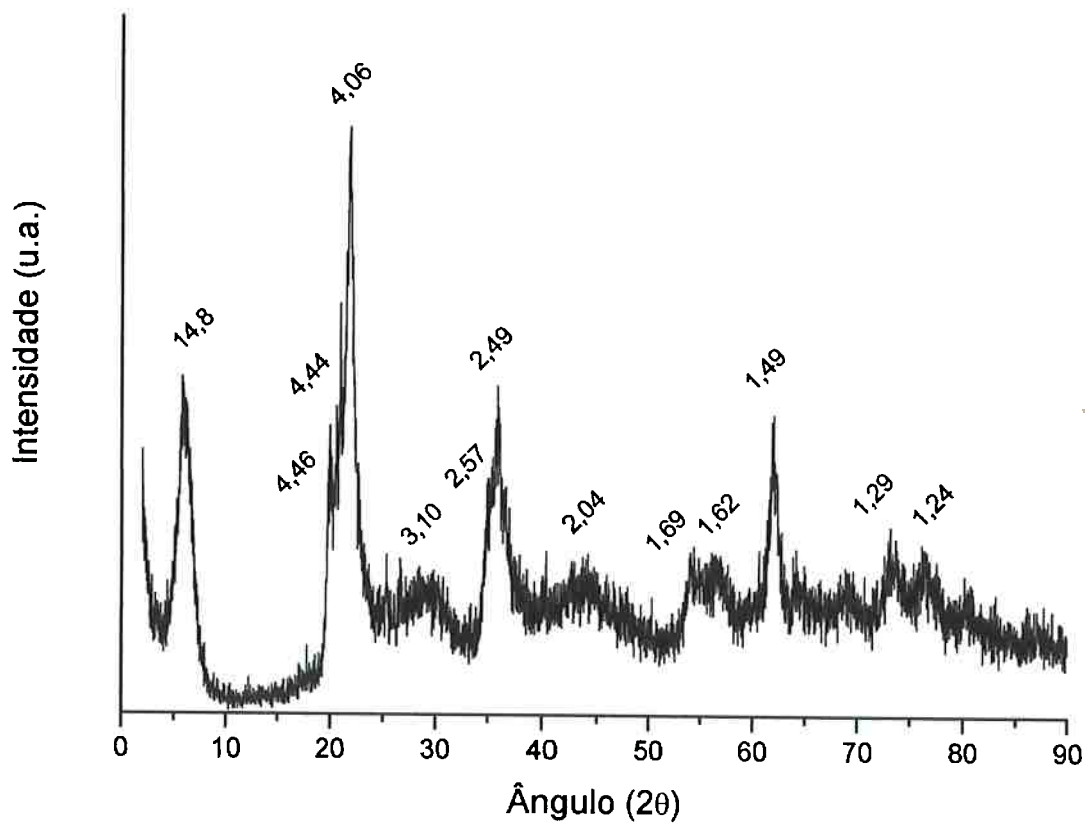
relativa e isso faz com que cada estado de hidratação tenha um espaçamento basal  $d_{(001)}$  diferente: aproximadamente 9,6 Å, 12,4 Å, 15,2 Å e 18 Å, respectivamente. Considerando que a espessura de uma camada de água é de aproximadamente 2,8 Å, conforme a quantidade de água disponível, o espaçamento basal pode variar continuamente até total delaminação da argila. A análise dos difratogramas de raios-X das argilas naturais (Figuras 4.7 a 4.11) mostra que todas apresentam espaçamentos basais entre 14,04 e 15,09 Å sugerindo que entre as lamelas das argilas há bicamadas de água o que confirma que as bentonitas estão na forma hidratada, e também permite seu inchamento em água.



**Figura 4.7** - Difratograma da amostra A no estado natural.



**Figura 4.8** - Difratograma da amostra B no estado natural



**Figura 4.9** - Difratograma da amostra C no estado natural

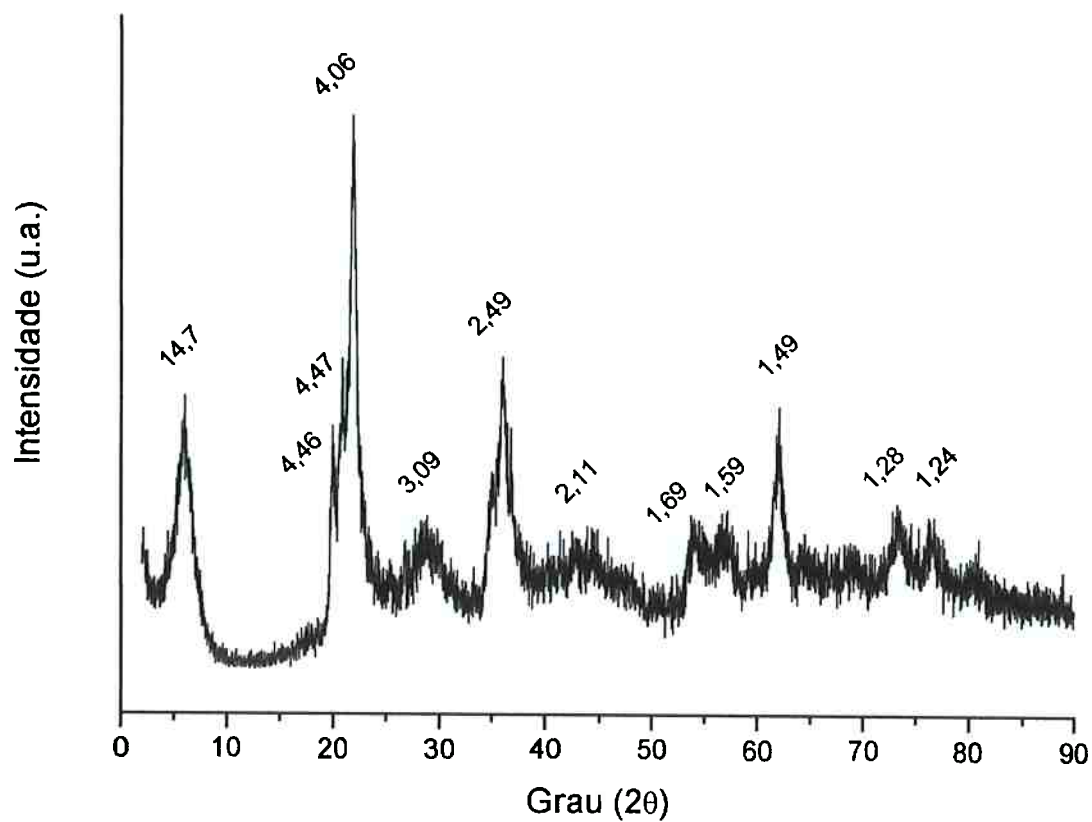


Figura 4.10 - Difratoograma da amostra D no estado natural

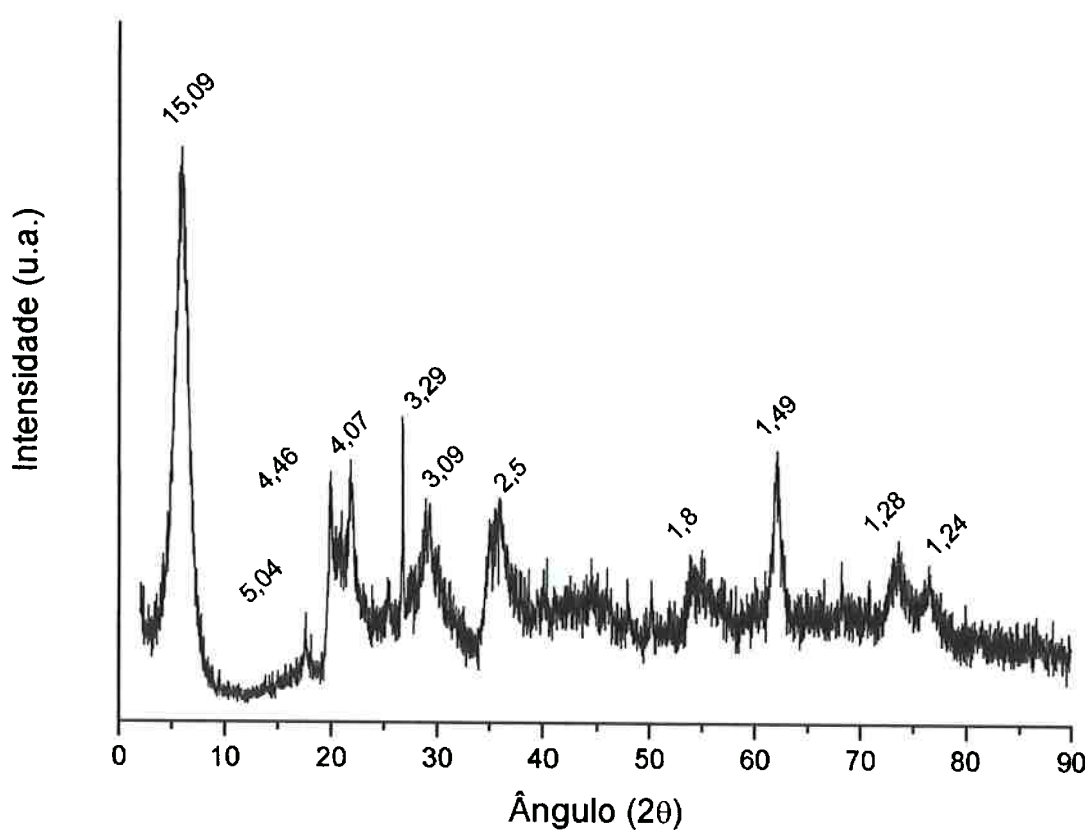
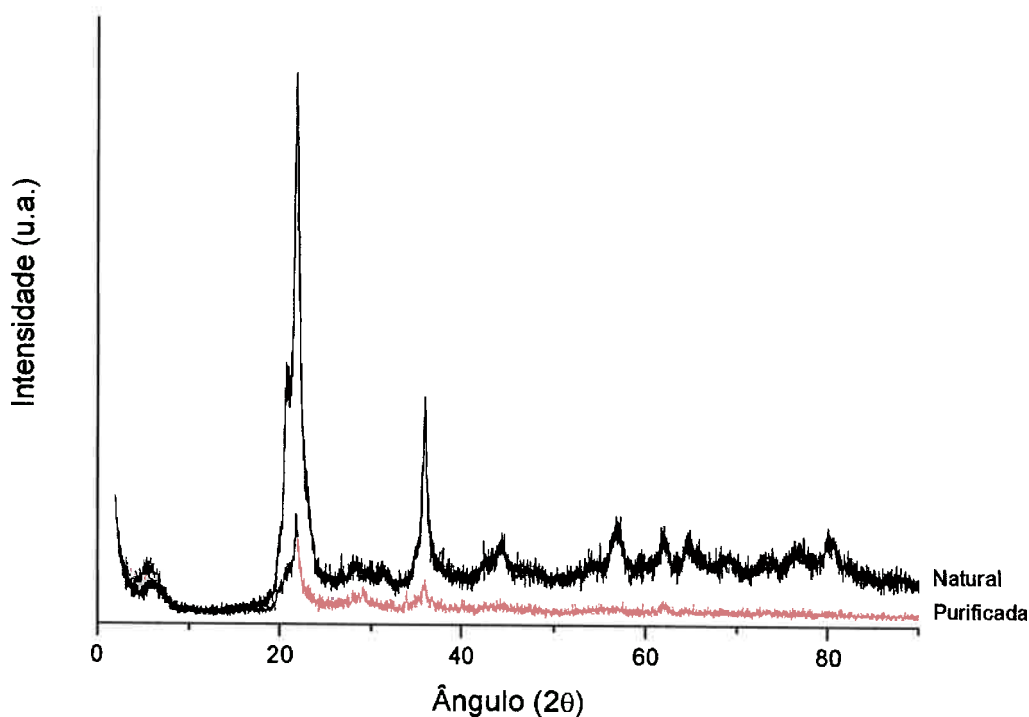


Figura 4.11 - Difratoograma da amostra E no estado natural

As Figuras 4.12 a 4.15 mostram uma comparação dos padrões de difração de raios-X das argilas A a E naturais e purificadas. As amostras purificadas apresentam os mesmos picos das amostras naturais (esmectita, caulinita, quartzo e feldspato), porém com intensidades diferentes. A argila purificada apresenta uma redução significativa na intensidade dos picos associados ao quartzo e ao feldspato, quando comparada a argila no estado natural sugerindo que o tratamento de purificação foi eficiente na remoção de grande parte do quartzo e do feldspato. Nota-se ainda um ligeiro aumento na intensidade do pico  $d_{(001)}$  que pode ser justificado pela elevação proporcional de esmectita após a purificação das argilas.



**Figura 4.12** - Difratograma da argila A natural e purificada.

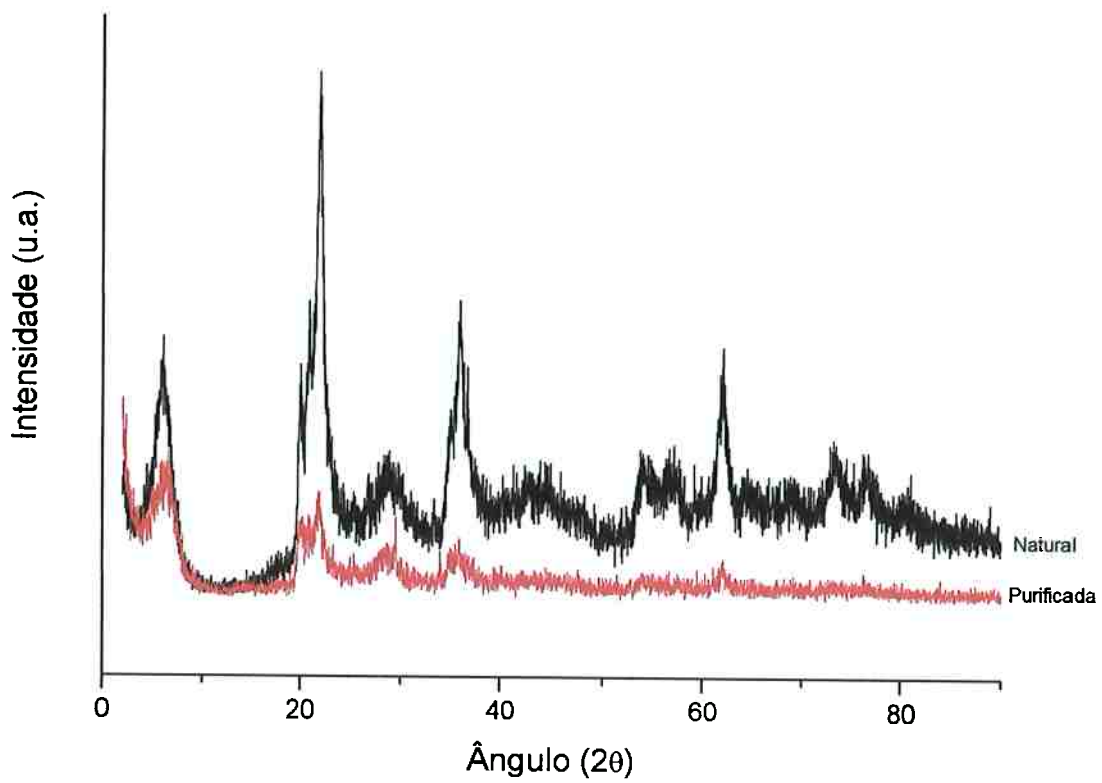


Figura 4.13 - Difratoograma da argila B natural e purificada.

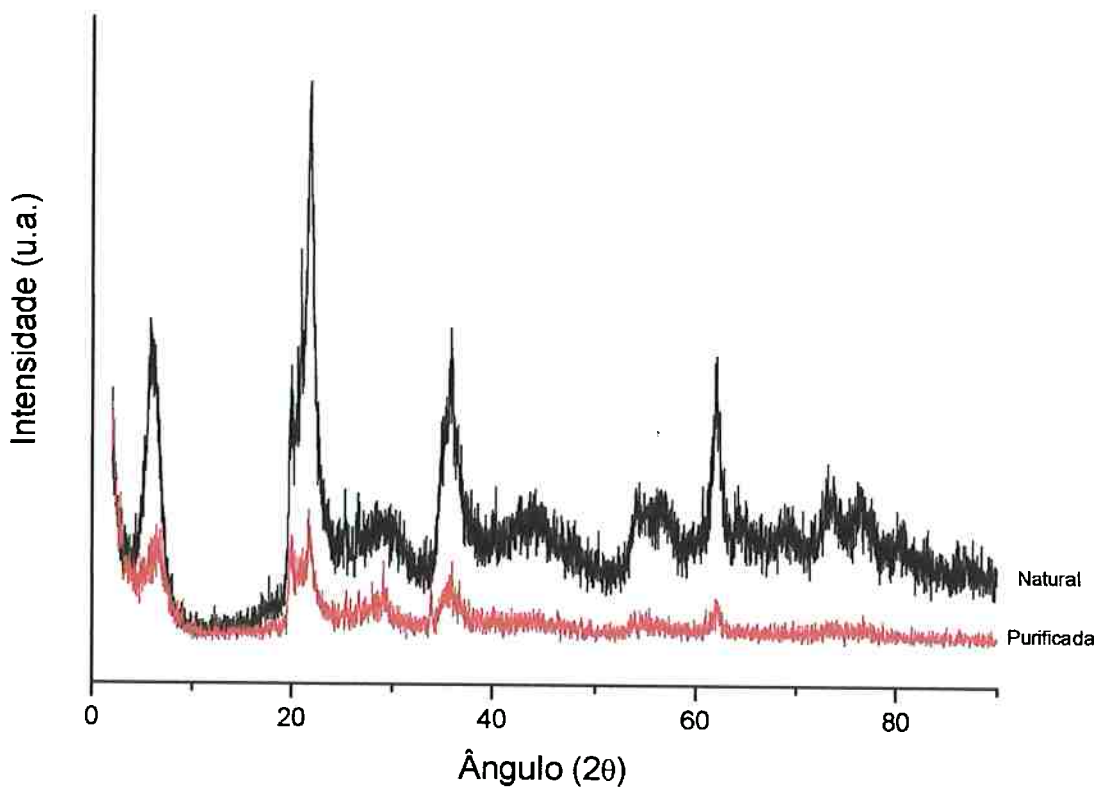
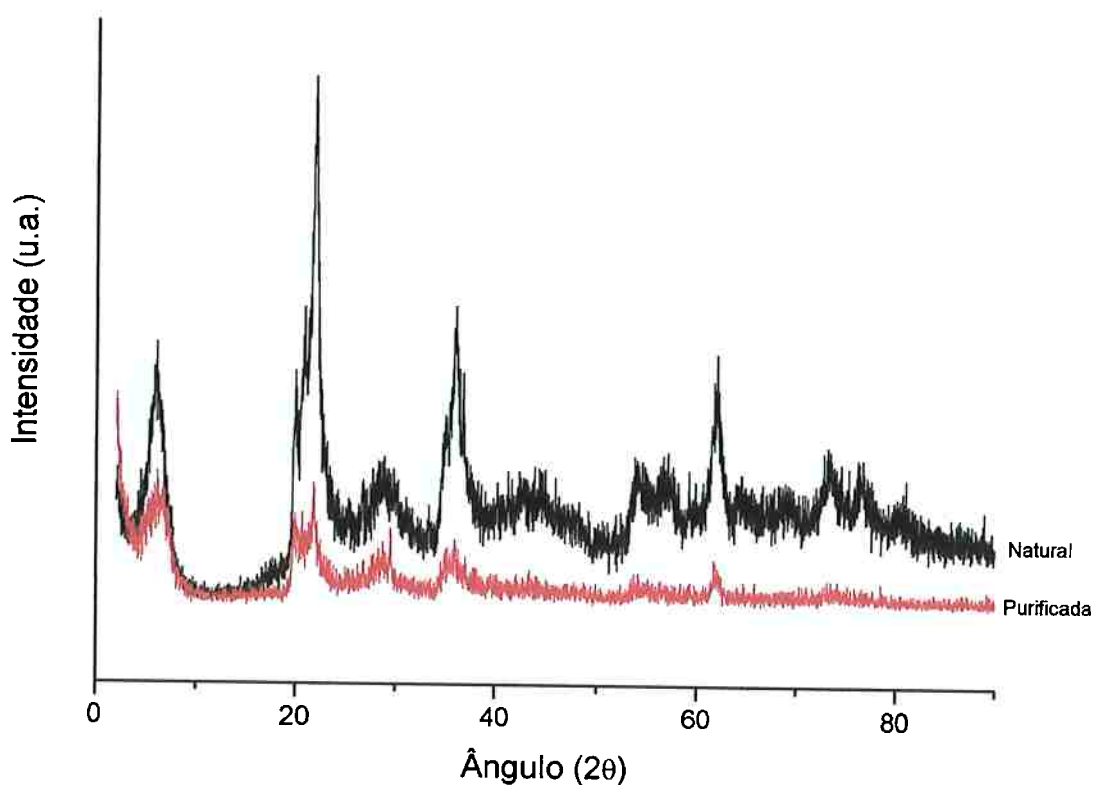


Figura 4.14 - Difratoograma da argila C natural e purificada.





**Figura 4.15** - Difratoograma da argila D natural e purificada.

Vale ressaltar que não foi possível realizar a purificação da argila E uma vez que a quantidade de resíduo depositada era praticamente desprezível, impossibilitando sua separação, o que reflete a alta qualidade do material que pode ser confirmada através dos resultados da análise química e da difração de raios-X.

As Figuras 4.16 a 4.20 mostram os difratogramas de raios-X das argilas A a E naturais e tratadas com glicerina.

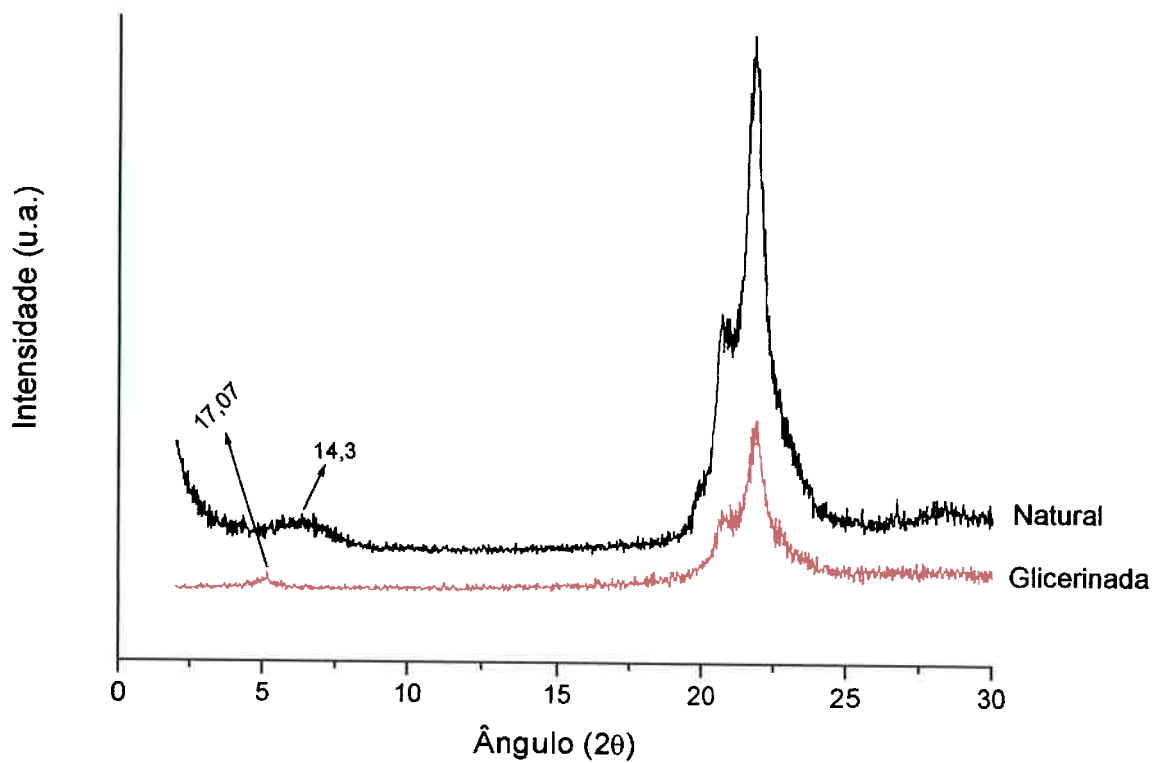


Figura 4.16 - Difratograma da amostra A natural e tratada com glicerina

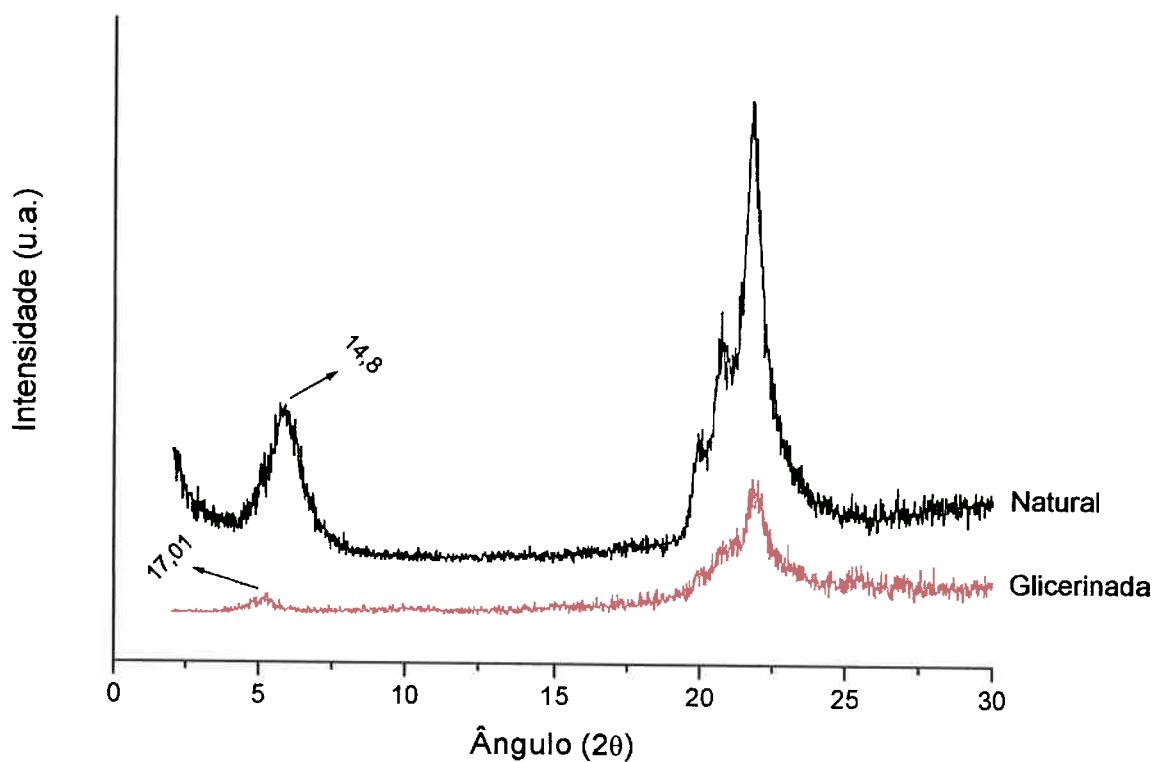


Figura 4.17 - Difratograma da amostra B natural e tratada com glicerina

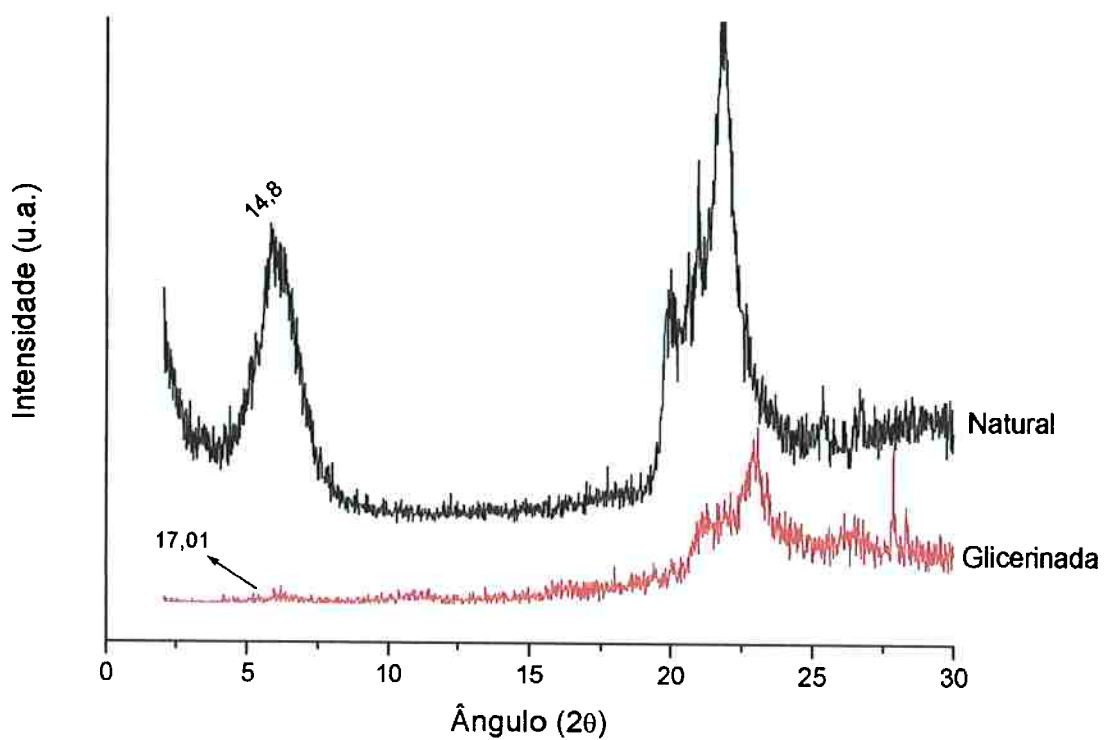


Figura 4.18 - Difratoograma da amostra C natural e tratada com glicerina

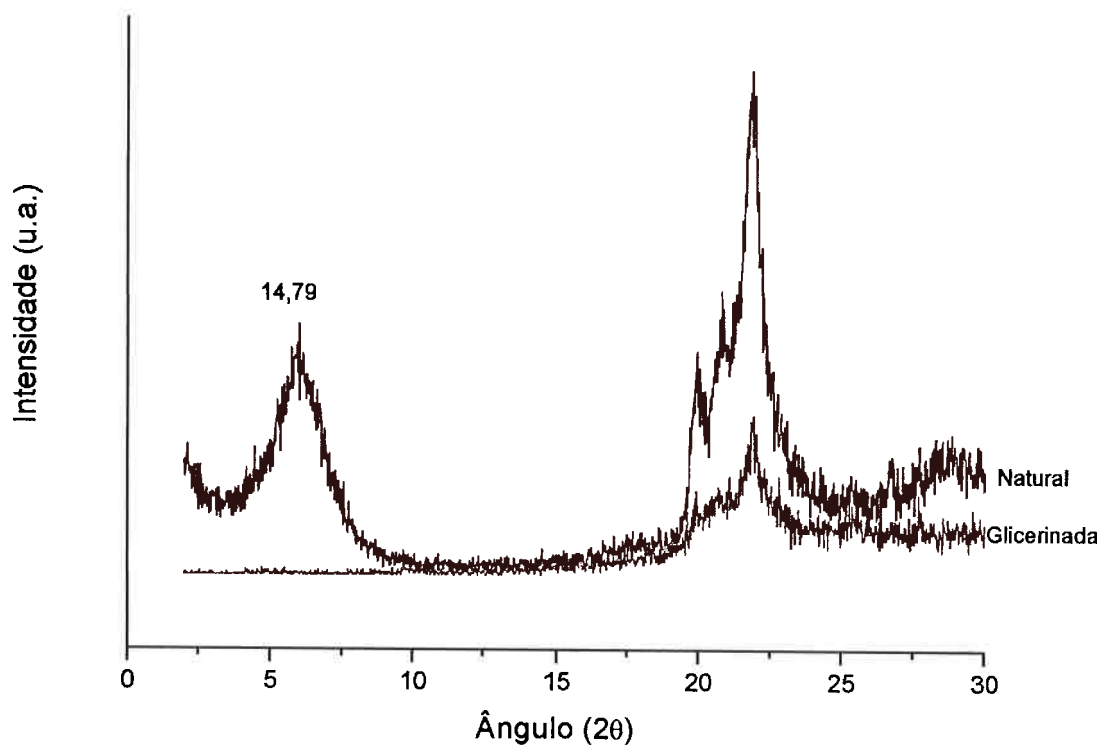
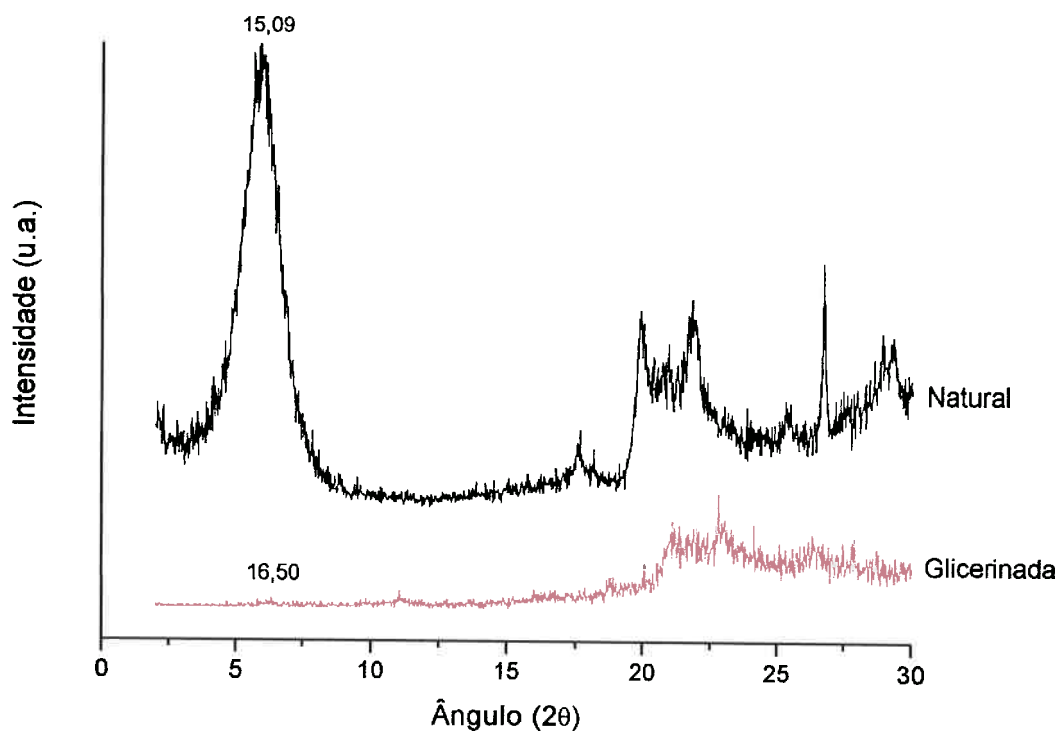


Figura 4.19 - Difratoograma da amostra D natural e tratada com glicerina



**Figura 4.20** - Difratograma da amostra E natural e tratada com glicerina

O tratamento com glicerol ou etilenoglicol visa à comprovação da presença do argilomineral esmectítico pela alteração do pico referente à distância interplanar basal  $d_{(001)}$  das esmectitas. Segundo Souza Santos (1975) com a adição de glicerina ou etilenoglicol, as argilas esmectíticas perdem o pico a 14 Å, formando um novo pico a 17 Å com etilenoglicol ou a 17,7 Å com glicerol. Nota-se a partir da análise dos difratogramas de raios-X das argilas A a E, tratadas com glicerina (**Figuras 4.16 a 4.20**) que apesar dos picos a 14 Å desaparecerem, não são observados, para algumas argilas, a formação de novos picos a 17,7 Å como o esperado. O fato pode ser justificado pelo modo como a glicerina foi incorporada a argila. Durante a mistura e incorporação da glicerina, pode ter ocorrido uma desestruturação das lamelas da argila e como resultado o pico a 17,7 Å não pôde ser observado.

As argilas passadas em peneira ABNT #200 (74  $\mu\text{m}$ ) foram tratadas em diversas temperaturas (110 °C, 350 °C e 500 °C) em forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 2 horas. As Figuras 4.21 a 4.25 mostram os difratogramas de raios-X das argilas A a E naturais e tratadas a diferentes temperaturas.

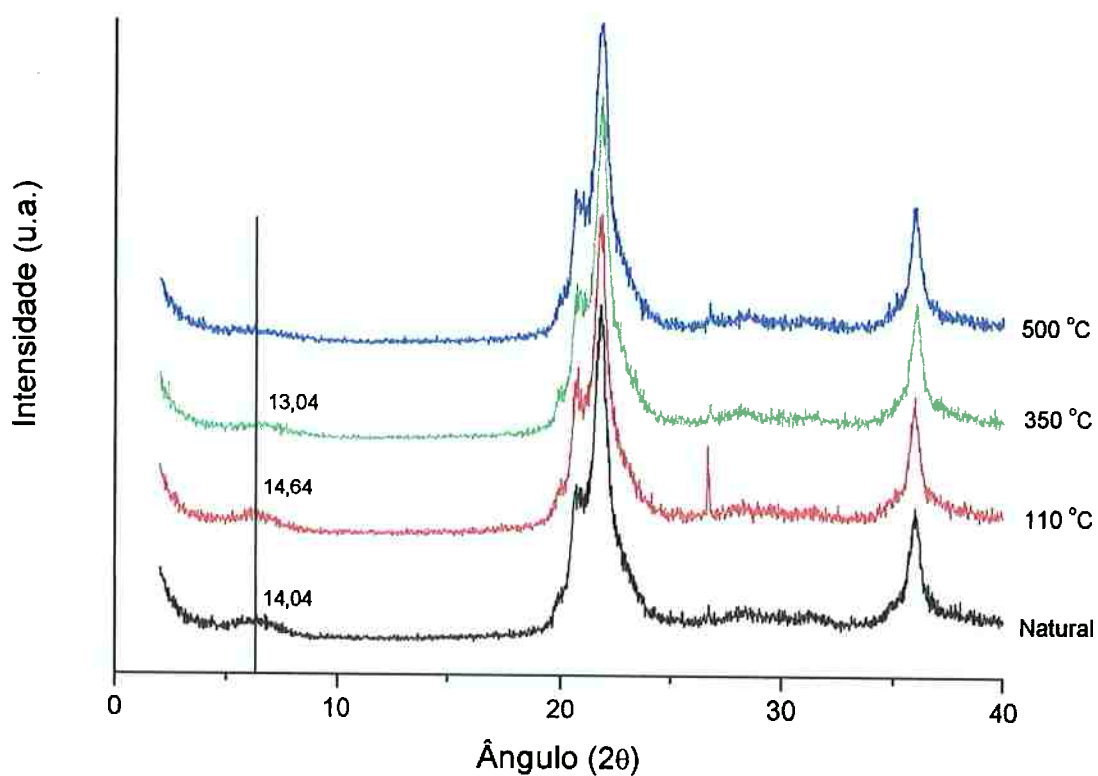


Figura 4.21 - Difratoograma da amostra A natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C.

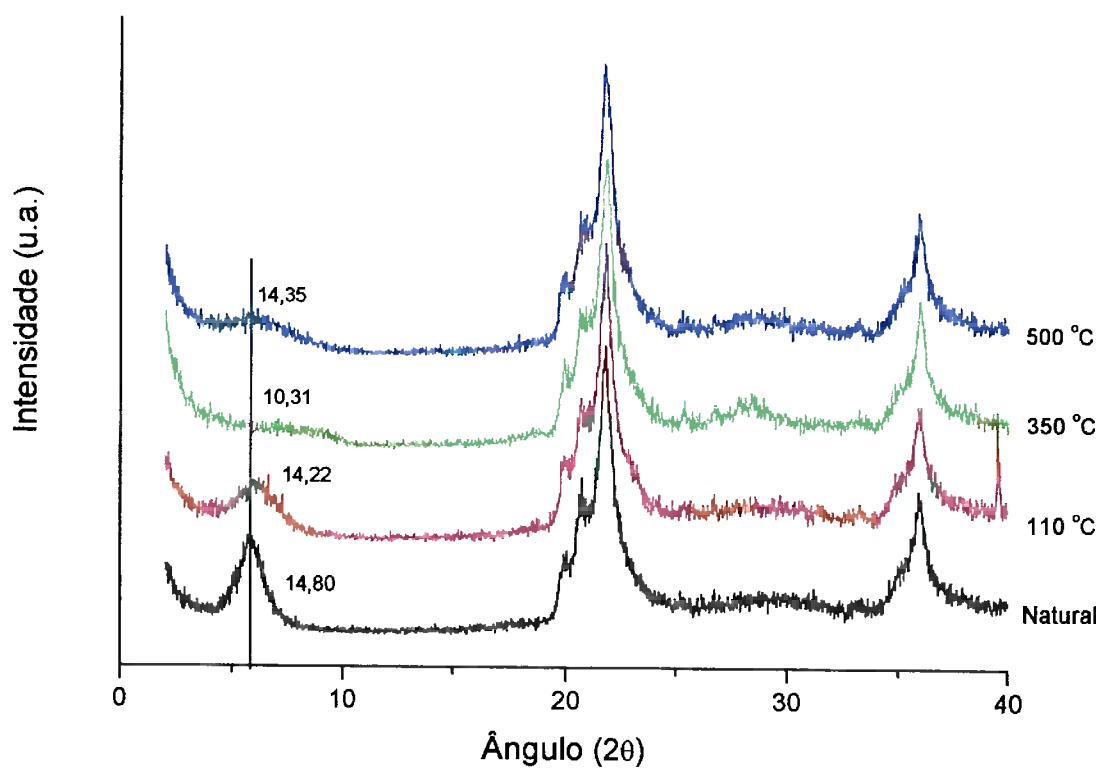


Figura 4.22 - Difratoograma da amostra B natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C.

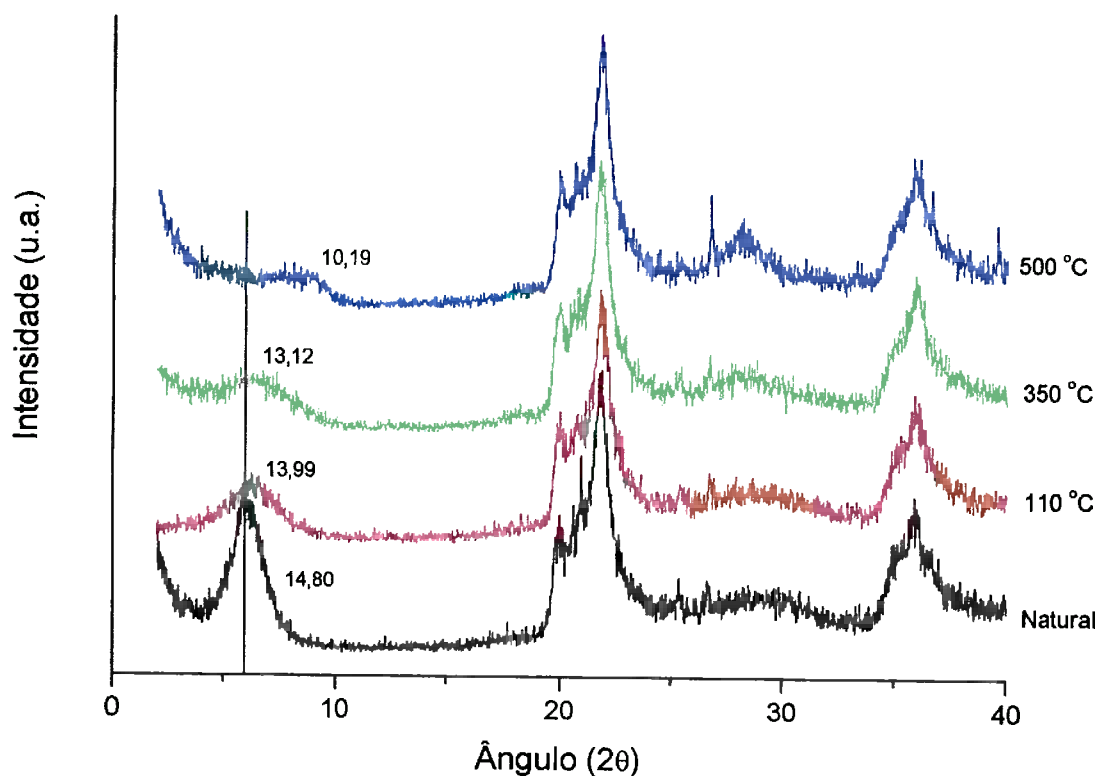


Figura 4.23 - Difratoograma da amostra C natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C.

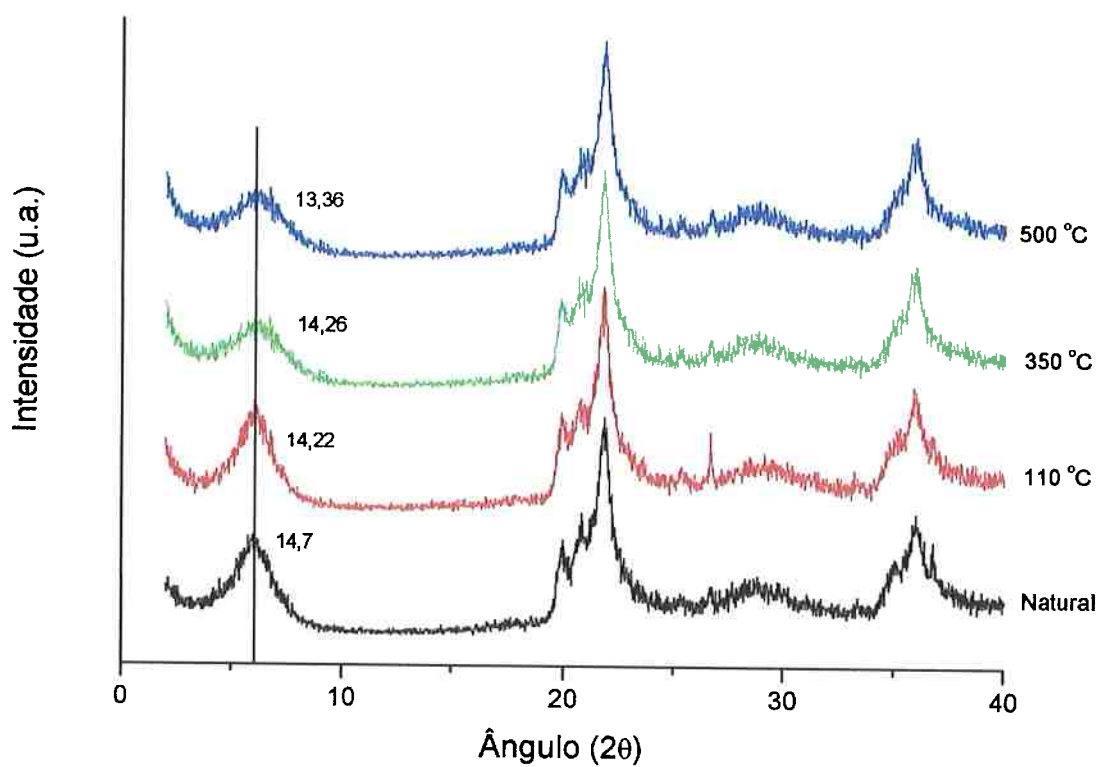
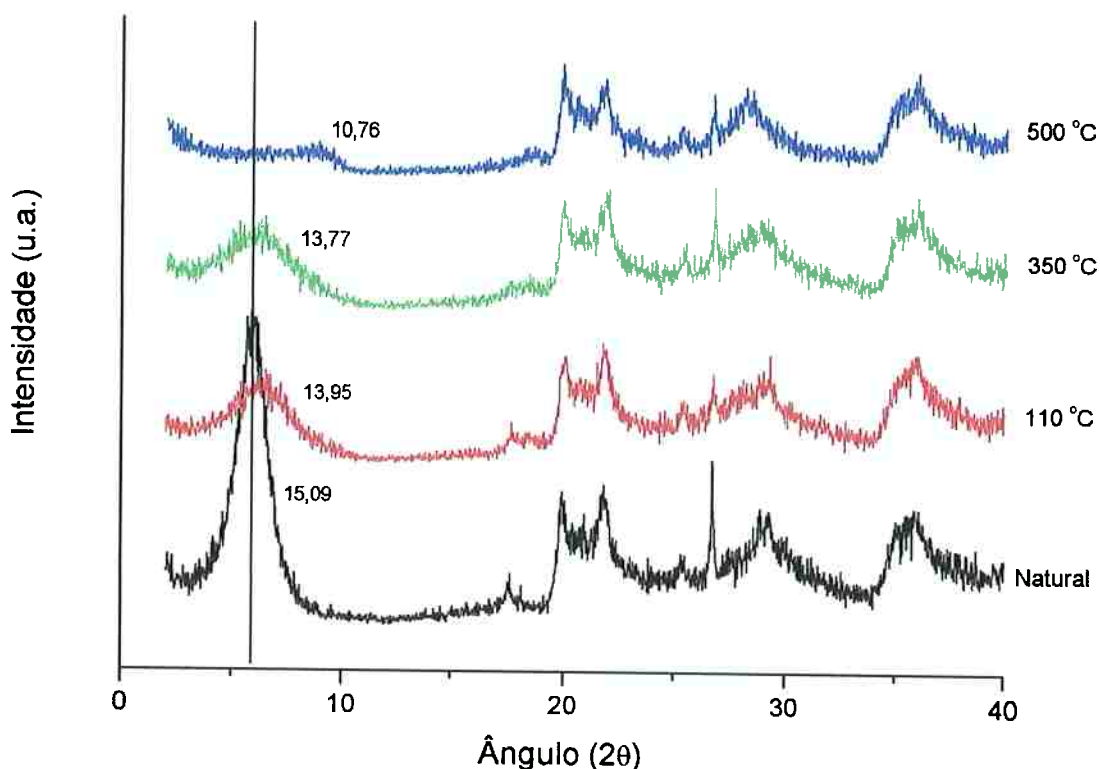


Figura 4.24 - Difratoograma da amostra D natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C.



**Figura 4.25** - Difratoograma da amostra E natural e tratadas a 110 °C, 350 °C e 500 °C

Os perfis dos difratogramas de raios-X das argilas tratadas em diversas temperaturas sugerem uma gradual desestruturação das lamelas de argila decorrente da perda de água com o aumento da temperatura. No caso da argila A (Figura 4.21) nota-se que a distância interplanar  $d_{(001)}$  encontra-se na forma de uma banda, o que sugere uma desorganização entre as lamelas da argila no estado natural. Com o aumento da temperatura e a conseqüente perda de água essa estrutura se desorganiza até sua total aniquilação. Nota-se ainda a presença de água fortemente ligada entre as lamelas da argila 2:1 até temperaturas superiores a 350 °C e a 500 °C há um colapso total da estrutura.

A argila B (Figura 4.22) apresenta perfil semelhante àquele apresentado pela argila A, porém a estrutura colapsa a 350 °C onde é notada a ausência do pico das esmectitas  $d_{(001)}$ . O presença do pico  $d_{(001)}$  da argila a 500 °C pode ser uma conseqüência da diferente orientação das partículas de argila no porta amostra onde é realizada a análise e também devido à elevada sensibilidade do equipamento de DRX que identifica picos mesmo a baixas intensidades.

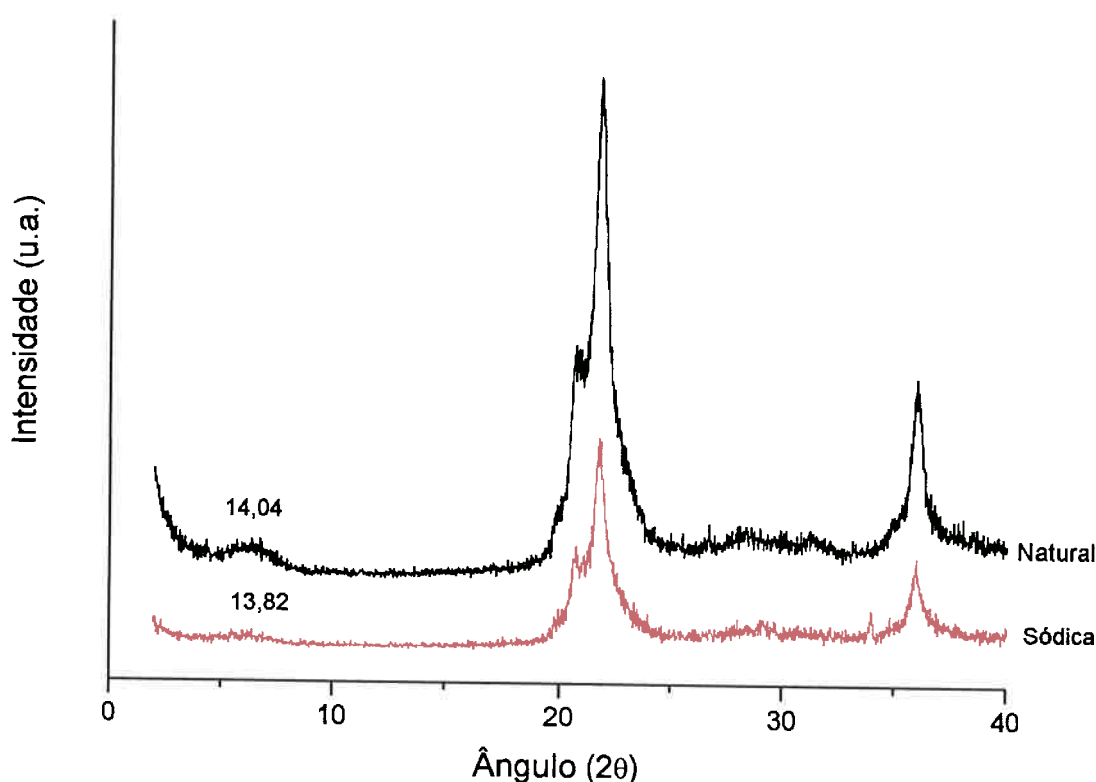
A argila C (Figura 4.23) exhibe uma desestruturação gradual decorrente da perda de água, elevando a distância interplanar (as lamelas da argila encontram-se

como um baralho de cartas desordenado), observa-se também que a água permanece até a temperatura de 350 °C.

Nota-se que a argila D (Figura 4.24) apresenta o pico  $d_{(001)}$  mesmo quando calcinada a 500 °C, sugerindo a existência de água fortemente ligada à estrutura da argila. Esta argila tem potencial para ser utilizada em altas temperaturas sem comprometimento de suas propriedades.

A argila E (Figura 4.25) apresenta comportamento esperado para as argilas esmectíticas, no qual a perda gradual de água ocorre até temperatura inferior a 500 °C. Nesta temperatura a ausência do pico  $d_{(001)}$  sugere o colapso da estrutura.

As Figuras 4.26 a 4.30 exibem os difratogramas de raios-X das argilas A a E naturais e após tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figura 4.26** - Difratograma da amostra A natural e tratada com carbonato de sódio.



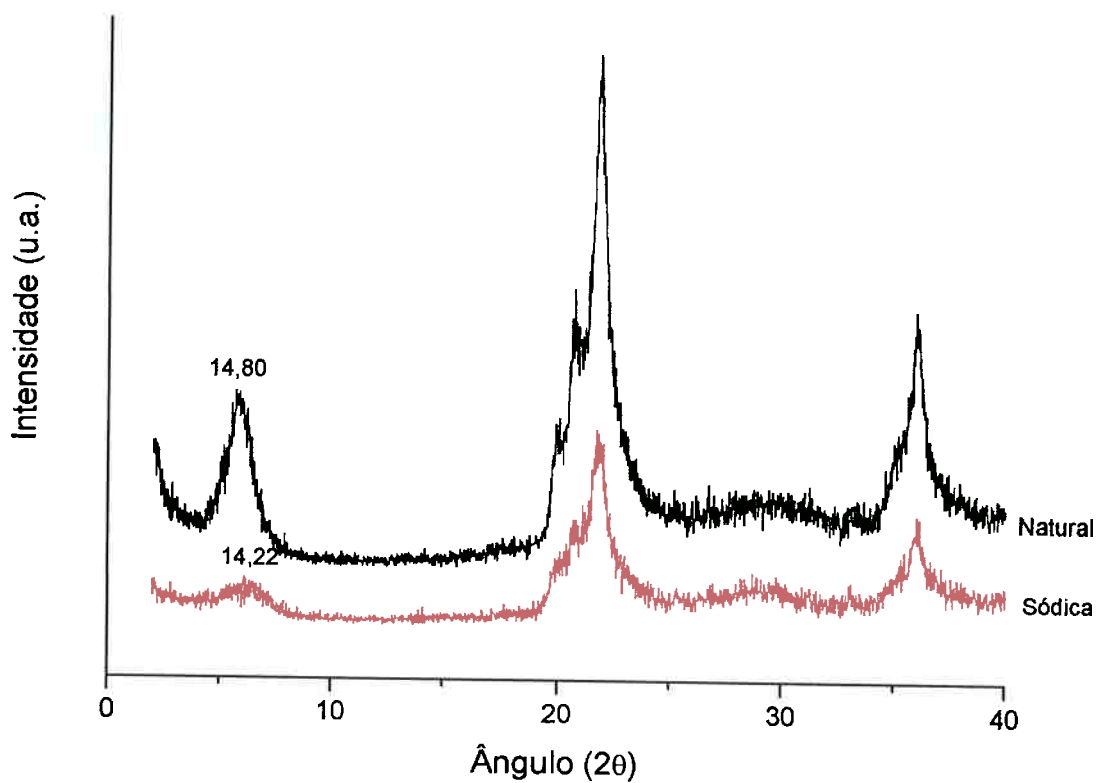


Figura 4.27 - Difratoograma da amostra B natural e tratada com carbonato de sódio.

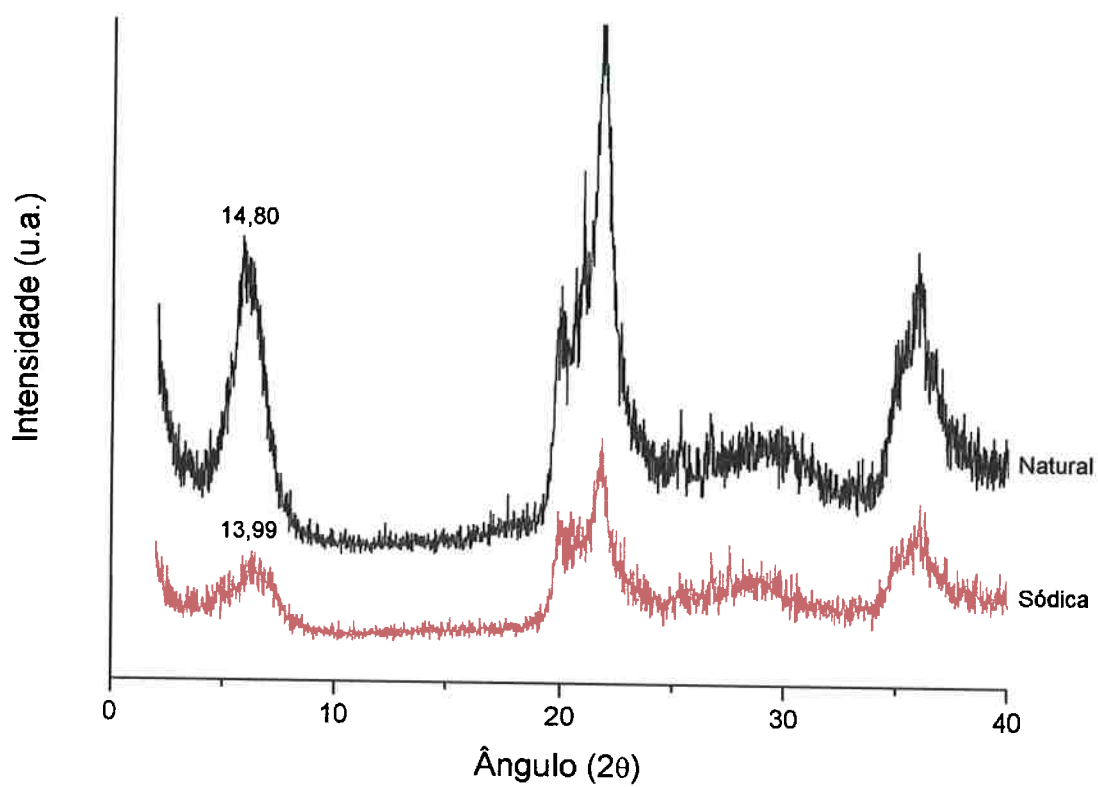
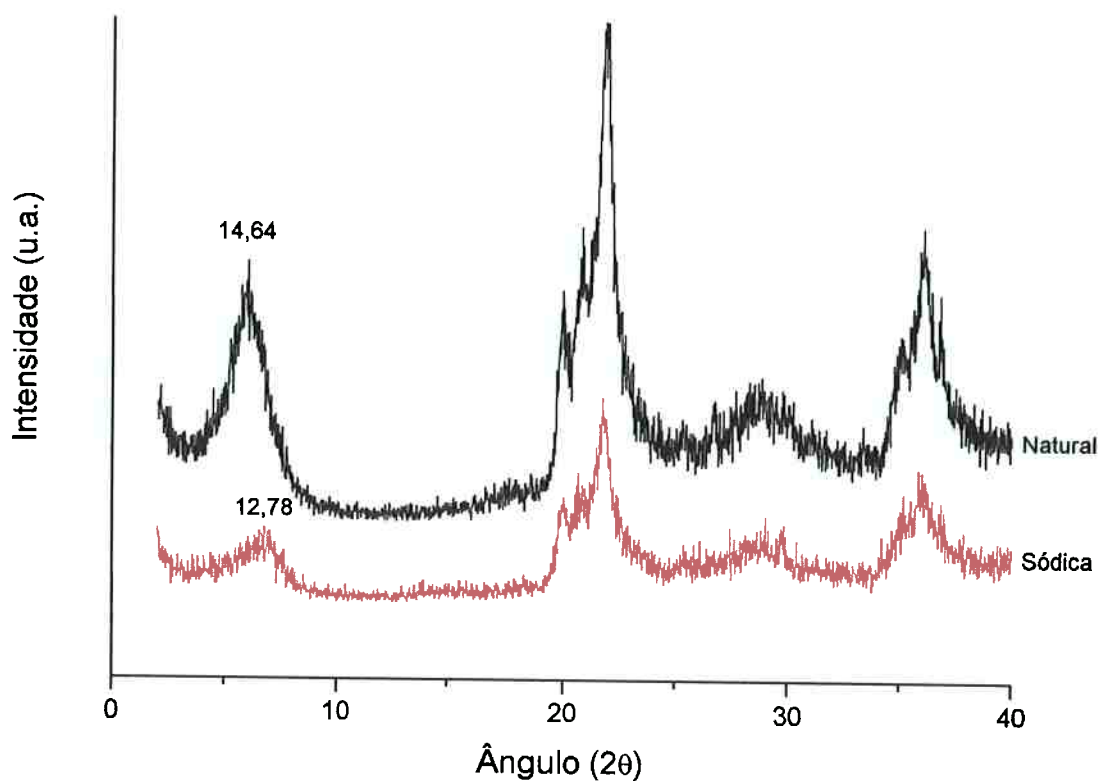
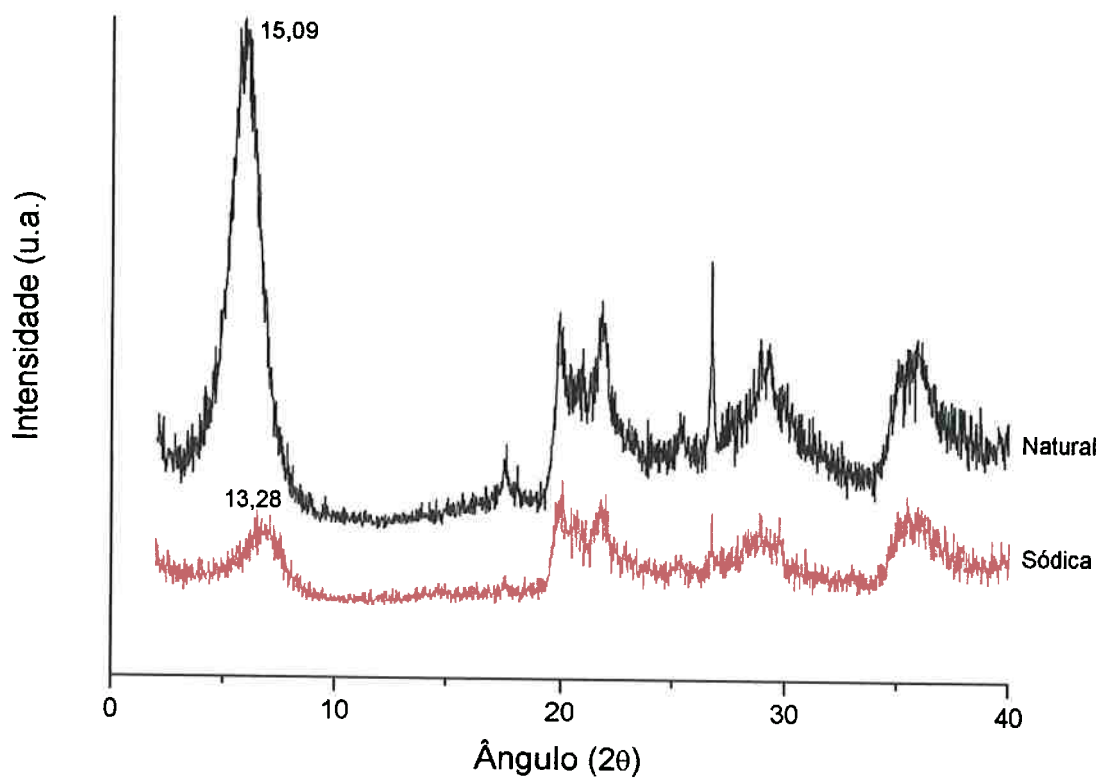


Figura 4.28 - Difratoograma da amostra C natural e tratada com carbonato de sódio.



**Figura 4.29** - Difratoograma da amostra D natural e tratada com carbonato de sódio.



**Figura 4.30** - Difratoograma da amostra E natural e tratada com carbonato de sódio.

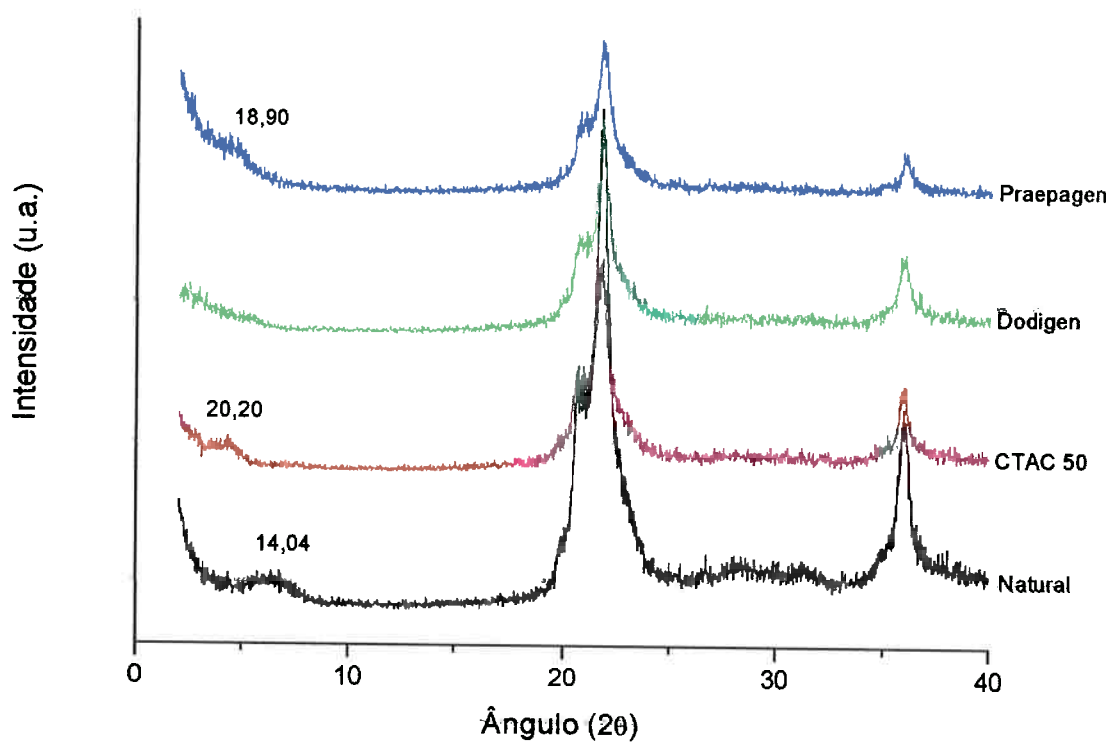
Os difratogramas de raios-X das argilas naturais e tratadas com carbonato de sódio mostram que não ocorreram diferenças significativas nos picos apresentados, sugerindo que o tratamento com sódio não eliminou impurezas, apenas promoveu a troca dos cátions trocáveis da argila natural (policatiônica) por sódio. A Tabela 4.8 mostra a distância interplanar basal  $d_{(001)}$ , em angstroms, das argilas A a E nas formas natural e sódica.

**Tabela 4.8-** Distância interplanar basal,  $d_{(001)}$ , das argilas naturais e sódicas.

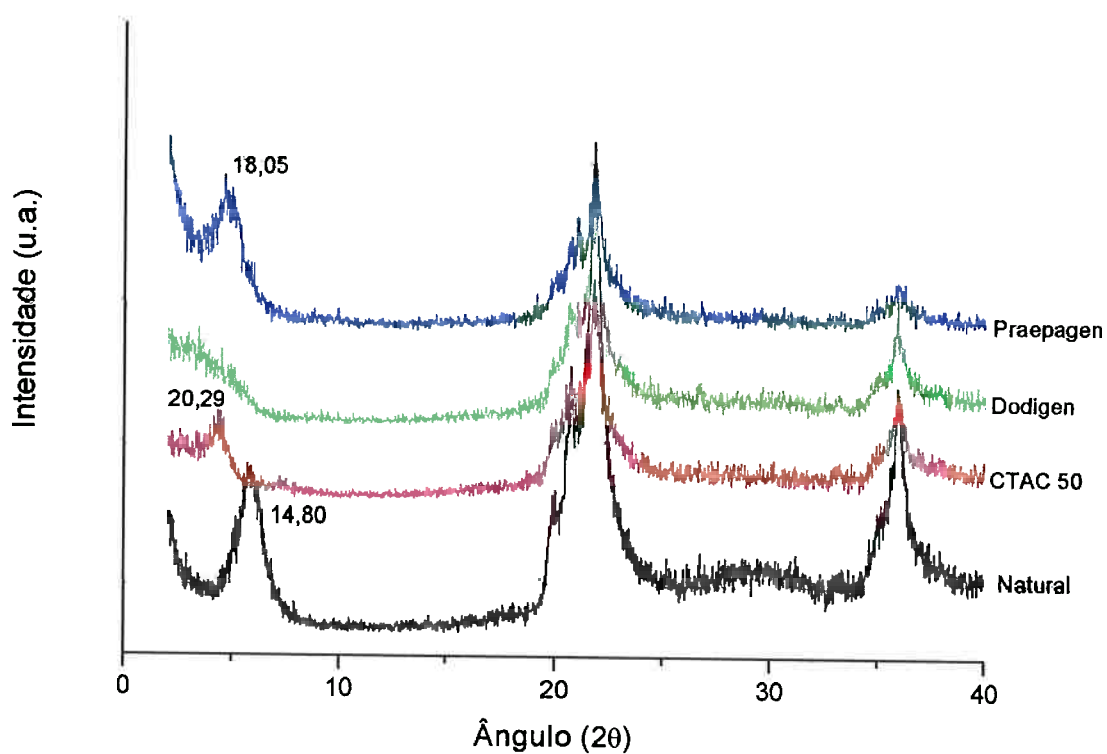
Argila	$d_{(001)}$ natural (Å)	$d_{(001)}$ sódica (Å)
A	14,04	13,82
B	14,80	14,22
C	14,80	13,99
D	14,64	12,78
E	15,09	13,28

O fato da difração de raios-X da argila sódica ter revelado distância interlamelar inferior comparada com a argila natural pode estar relacionada à secagem realizada após tratamento por sódio. Segundo Cavalcanti (2010) isto acontece porque a amostra sódica foi submetida a uma secagem à temperatura de 100 °C por um tempo longo para a evaporação da água do meio e assim permitir o peneiramento da argila. Isto provoca uma desidratação da região interlamelar, que é tanto mais severa quanto maior for o tempo de secagem.

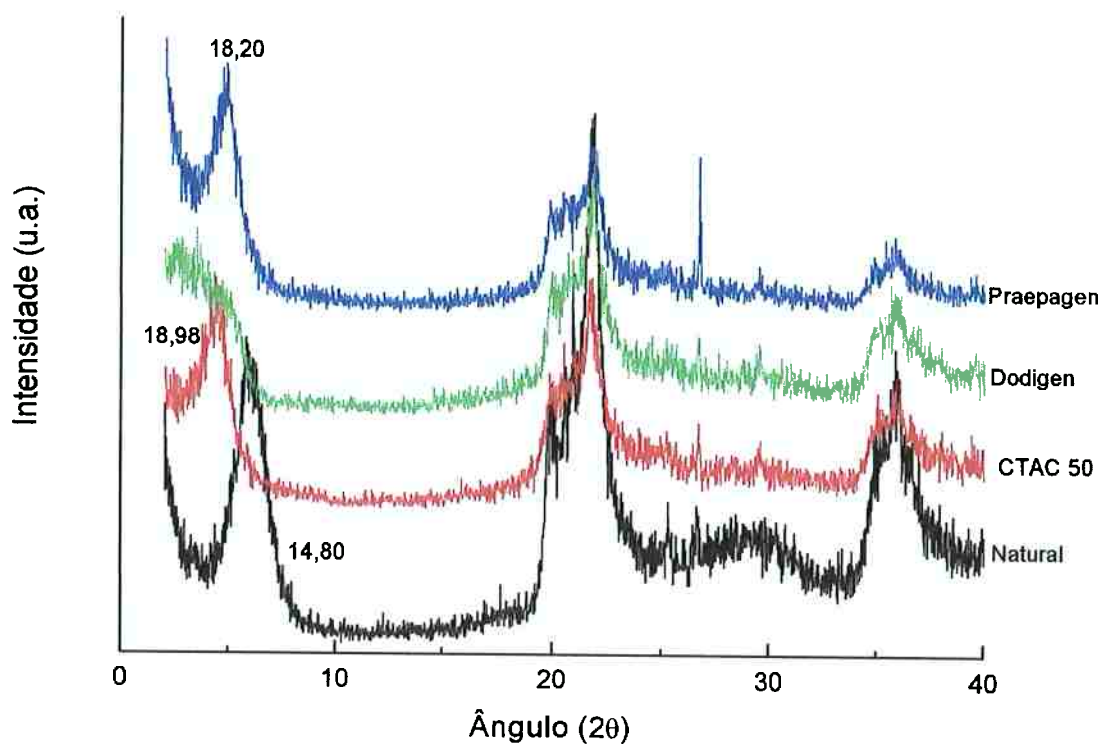
As Figuras 4.31 a 4.35 exibem os difratogramas de raios-X das argilas A a E no estado natural e após reação com os diferentes sais quaternários de amônio Genamin CTAC 50, Dodigen e Praepagen.



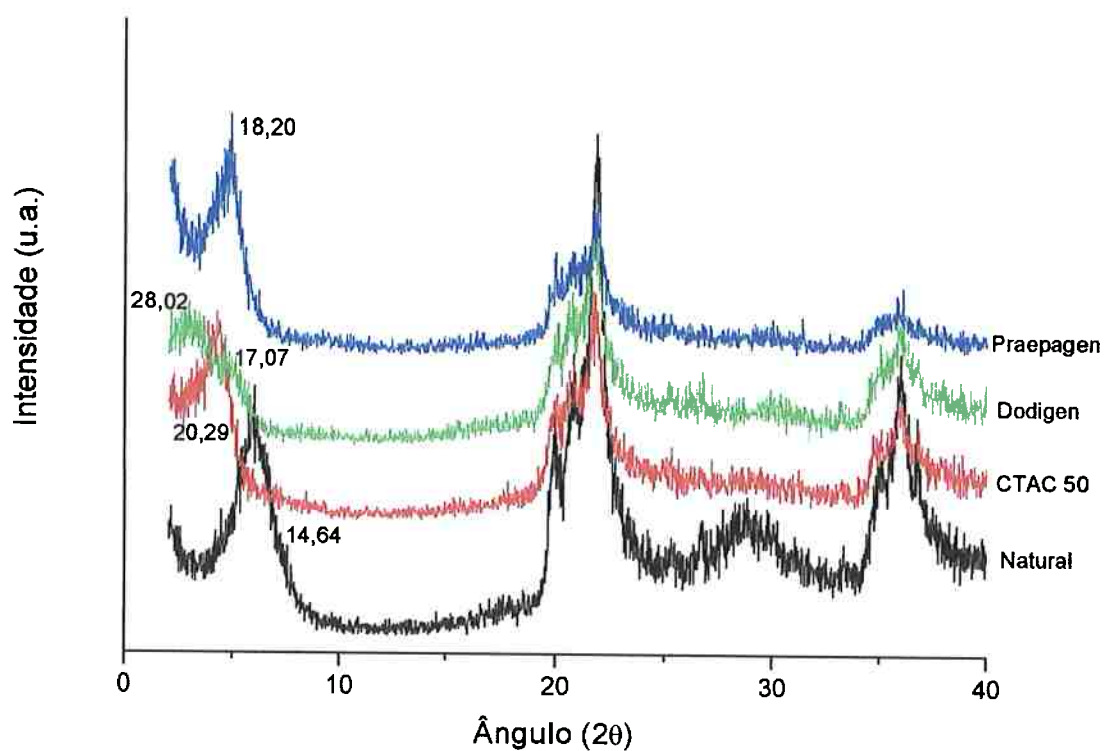
**Figura 4.31** - Difratoograma da amostra A natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.



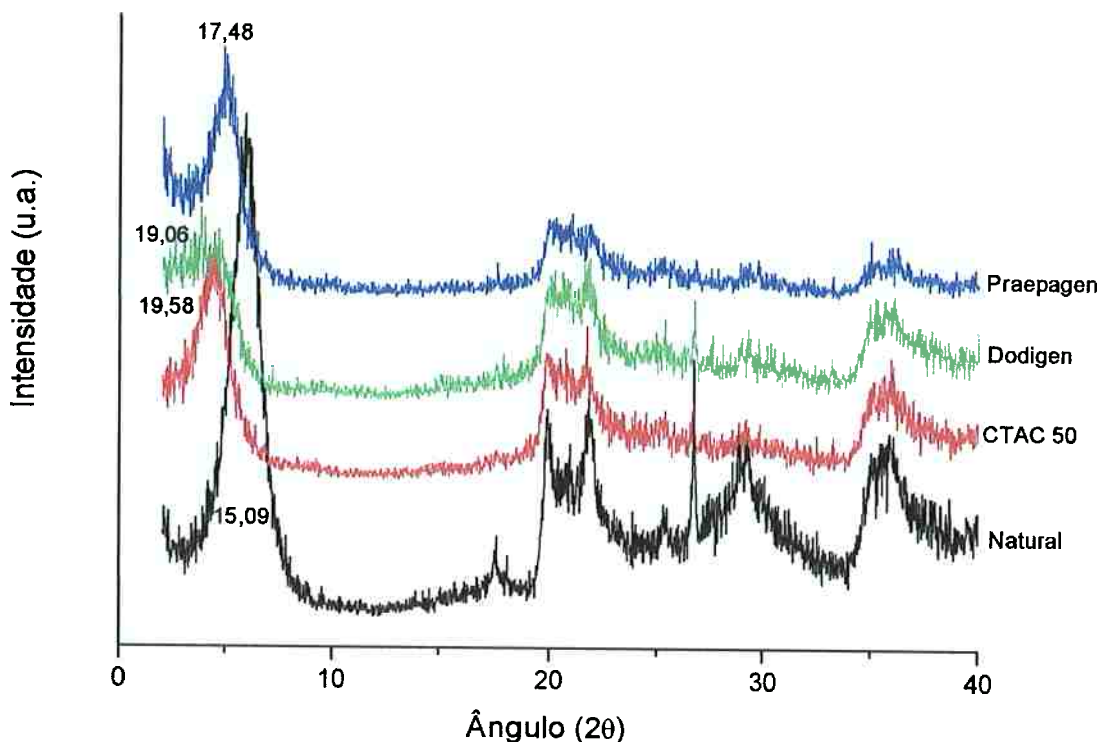
**Figura 4.32** - Difratoograma da amostra B natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.



**Figura 4.33** - Difratoograma da amostra C natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.



**Figura 4.34** - Difratoograma da amostra D natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.



**Figura 4.35** - Difratoograma da amostra E natural e organofílicas com diferentes sais quaternários de amônio.

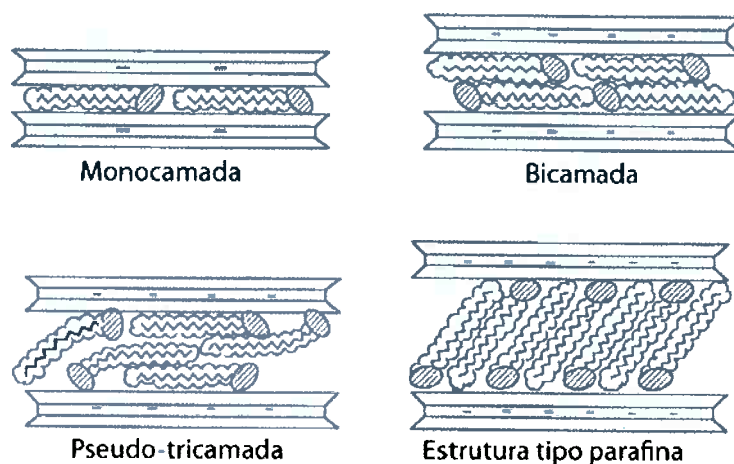
Conforme observado na Tabela 4.9 e nas Figuras 4.31 a 4.35 nota-se que as argilas organofílicas preparadas com os três sais apresentam maiores espaçamentos basais, variando de 17,48 a 20,29 Å, quando comparadas aos das argilas naturais (14,04 – 15,09 Å). O aumento do espaçamento entre as camadas da argila após o processo de organofilização é confirmado pela alteração do pico  $d_{(001)}$  da argila indicando que ocorreu a intercalação do cátion do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila.

**Tabela 4.9-** Distâncias interplanares  $d_{(001)}$  (Å) das argilas A a E naturais e organofilizadas.

Tratamento	A	B	C	D	E
Natural	14,04	14,80	14,80	14,64	15,09
CTAC 50	20,20	20,29	18,98	20,29	19,58
Dodigen	bandas	bandas	bandas	17,07 28,02	19,06
Praepagen	18,90	18,05	18,20	18,20	17,48

Segundo Boyd e Jaynes (1994), dependendo do tamanho do cátion orgânico e da troca lamelar do argilomineral, os sítios de troca dos cátions orgânicos podem

se apresentar de forma monocamada, bicamada, pseudotricamada (ou configuração tipo parafina), com distâncias de 12 – 14 Å, 14 – 18 Å ou superiores a 18 Å, respectivamente, o que pode conduzir a um deslocamento excessivo das lamelas pela organização em diagonal das moléculas do sal e a alterações no comportamento hidrofóbico das cadeias apolares (**Figura 4.36**).



**Figura 4.36** - Orientações de íons alquilamônio entre as galerias da argila. Paiva et al, 2007.

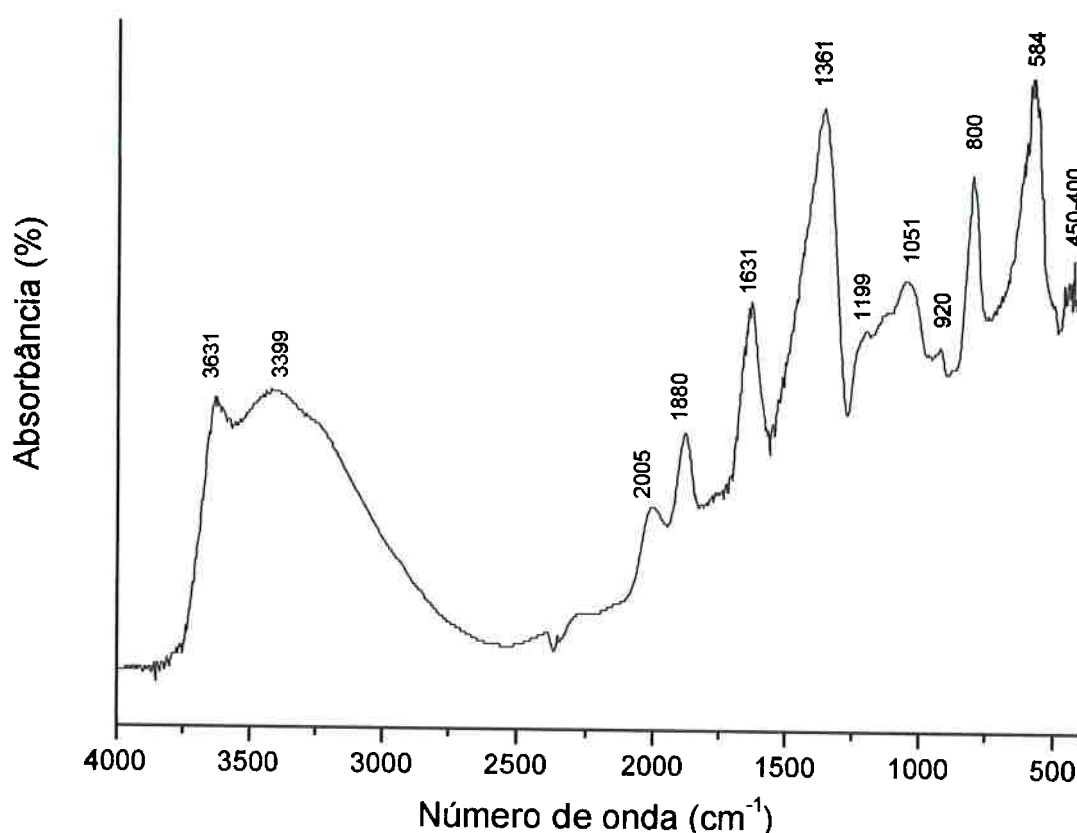
No caso das argilas A, B e C (Figuras 4.31 a 4.33) tratadas com o sal Dodigen, observa-se uma “banda” correspondente à distância interplanar basal  $d(001)$  da argila e não um pico, como foi observado para as argilas D e E (Figuras 4.34 e 4.35). Isto sugere que a intercalação do sal Dodigen nas argilas A, B e C ocorreu mediante diferentes sítios, formando diversas configurações entre as lamelas da argila.

#### 4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho

As amostras das bentonitas naturais, submetidas a diferentes temperaturas, tratadas com glicerina, carbonato de sódio e sal quaternário de amônio foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região do infravermelho para identificar o comportamento da argila após tratamento químico.

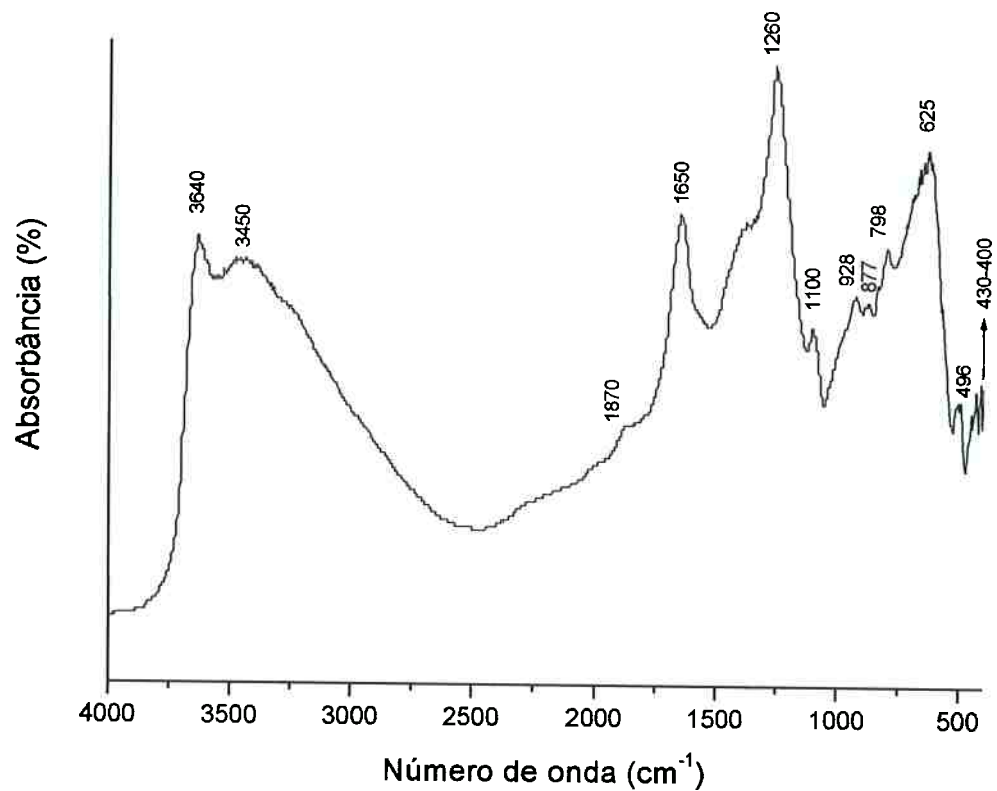
Particularmente no caso das argilas organofílicas, a espectroscopia na região do infravermelho objetivou avaliar o comportamento da conformação das cadeias contendo as moléculas orgânicas intercaladas nas amostras de bentonitas e também para uma melhor visão da estrutura entre as camadas da argila organofílica confirmando os resultados observados na difratometria de raios-X.

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho das argilas representadas como A a E no estado natural estão apresentados nas Figuras 4.37 a 4.41.

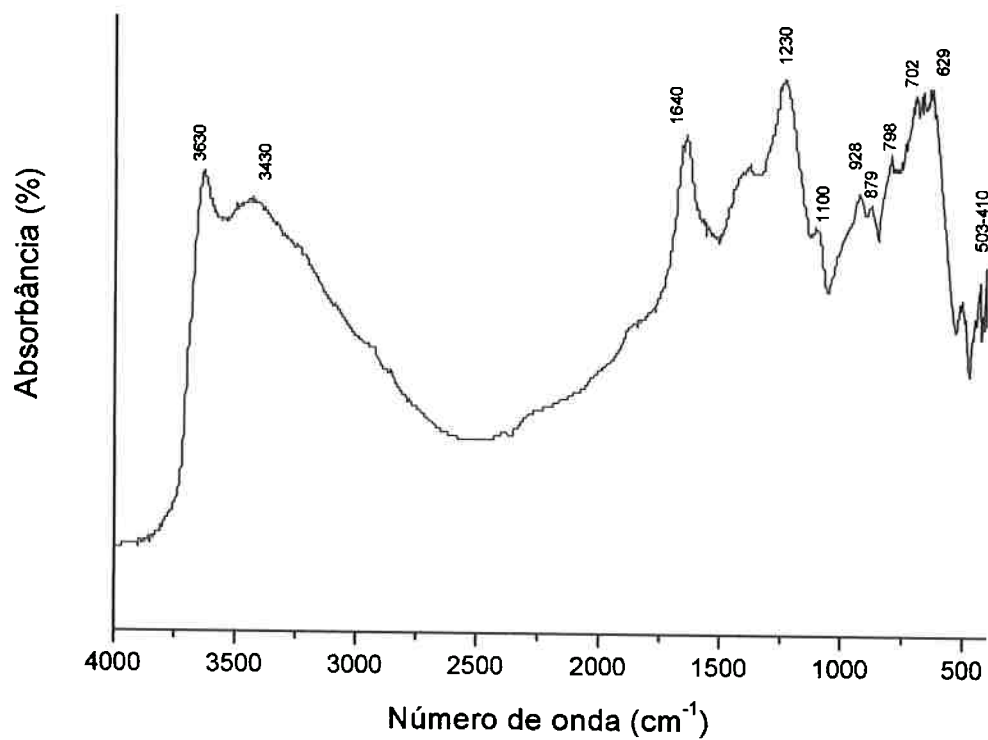


**Figura 4.37** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra A no estado natural.

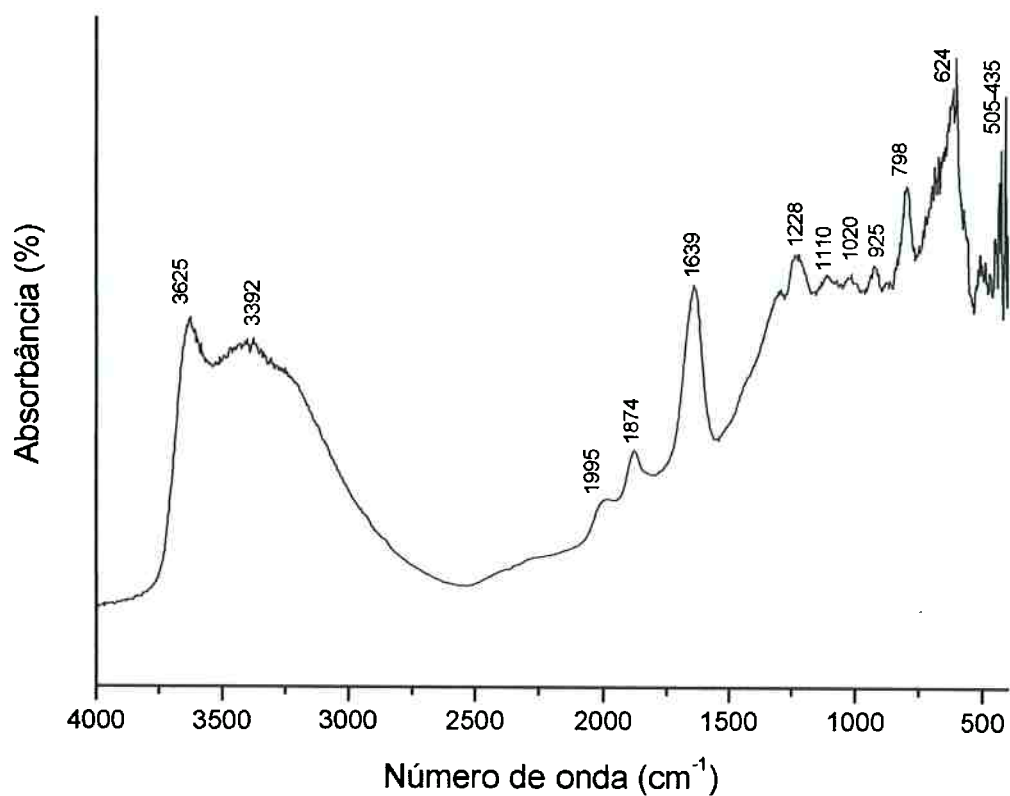




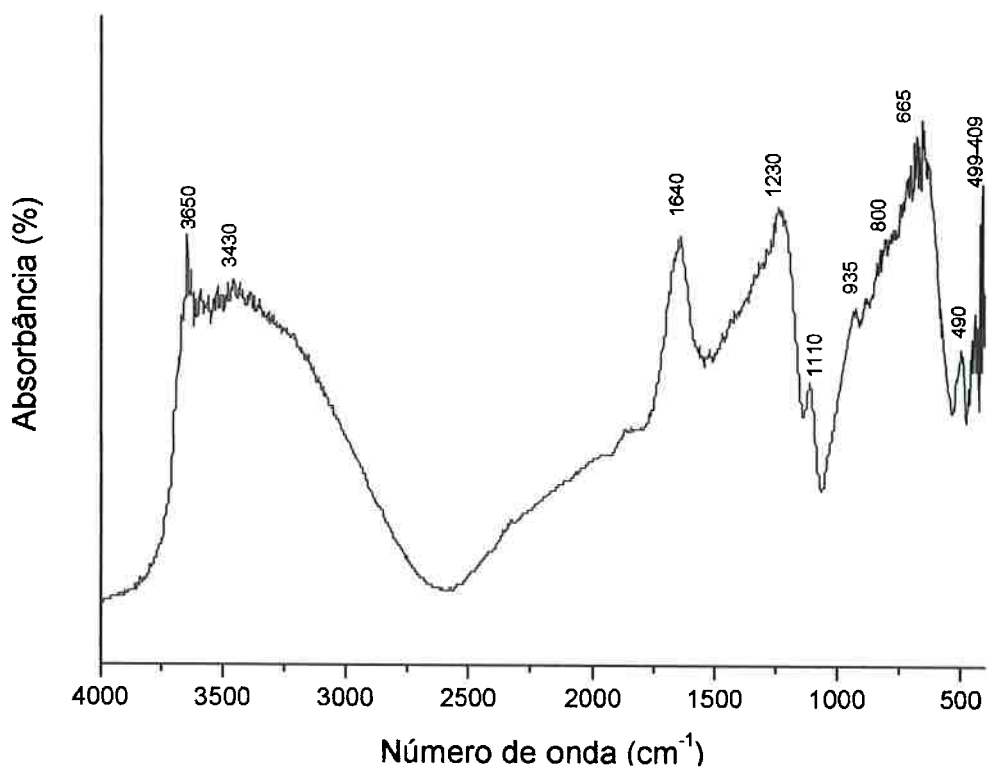
**Figura 4.38** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra B no estado natural.



**Figura 4.39** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra C no estado natural.



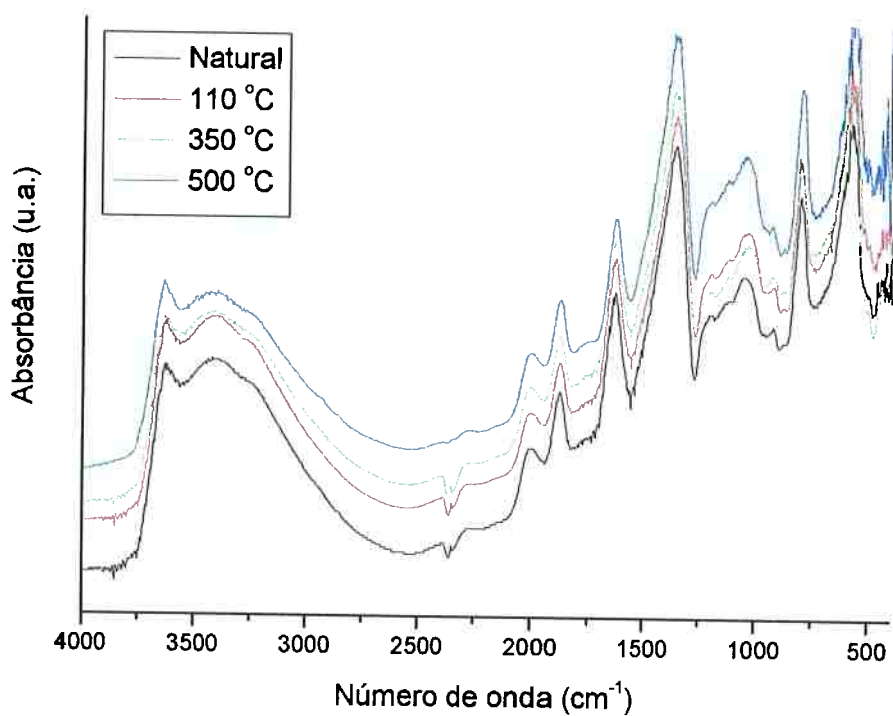
**Figura 4.40** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra D no estado natural.



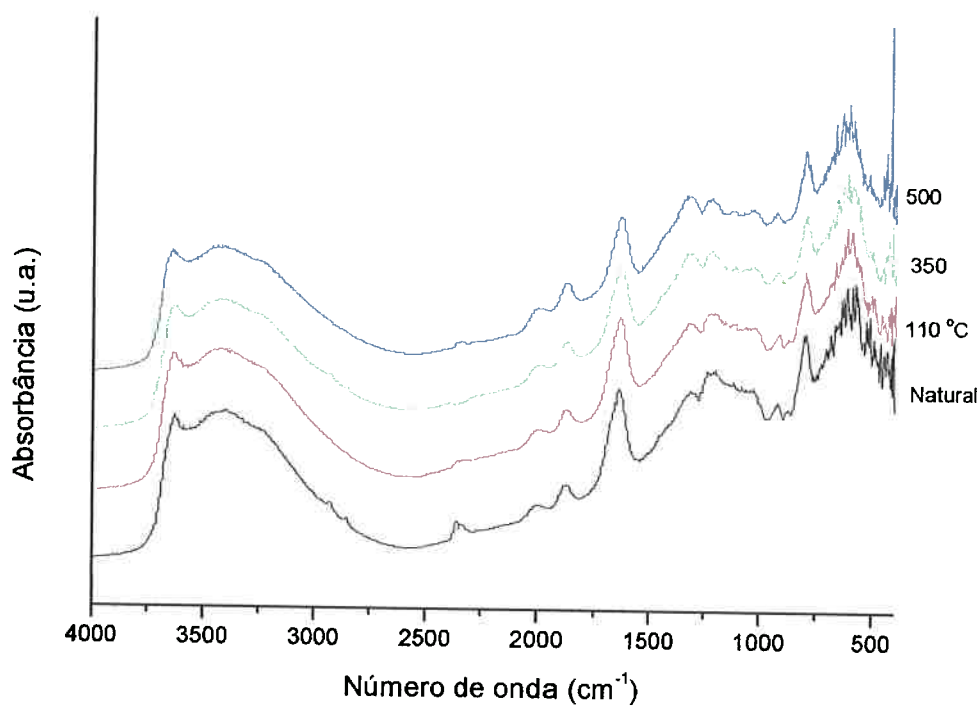
**Figura 4.41** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra E no estado natural.

As Figuras 4.37 a 4.41 exibem picos largos e intensos no intervalo de 3450 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos às vibrações de estiramento (ou axial) das ligações H-OH da água interlamelar e dos cátions hidratados existentes entre as camadas das esmectitas. Observa-se outra banda, com pico mais definido, que ocorre na região entre 3650 – 3625  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial das hidroxilas estruturais das bentonitas. Nesta região também ocorrem vibrações de estiramento das ligações dos octaedros, porém não podem ser observadas devido ao alargamento do sinal de água de hidratação, conforme reportado por Moore [Moore, 1989] [Stuart, 1996]. A presença de água é confirmada pelo pico de absorção em aproximadamente 1640  $\text{cm}^{-1}$ , frequência atribuída ao modo de deformação angular da ligação H-OH da água adsorvida [Farmer, 1968]. Nota-se ainda que os espectros das amostras naturais apresentam absorções a 1100  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial da ligação Si-O dos tetraedros de silício ou ainda a vibrações angulares da hidroxila ligada ao alumínio no sítio octaédrico (Al-OH-Al) [Farmer, 1968]. A presença de bandas no intervalo de frequência de 930 – 798  $\text{cm}^{-1}$  e em aproximadamente 500  $\text{cm}^{-1}$ , são características das camadas octaédricas do aluminossilicato, e atribuídas respectivamente a ligações Al-O-Al e Si-O-Al [Foletto, 2000]. As bandas que ocorrem em frequência entre 400 - 500  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a deformação angular da ligação Si-O-Si [Önal, 2007].

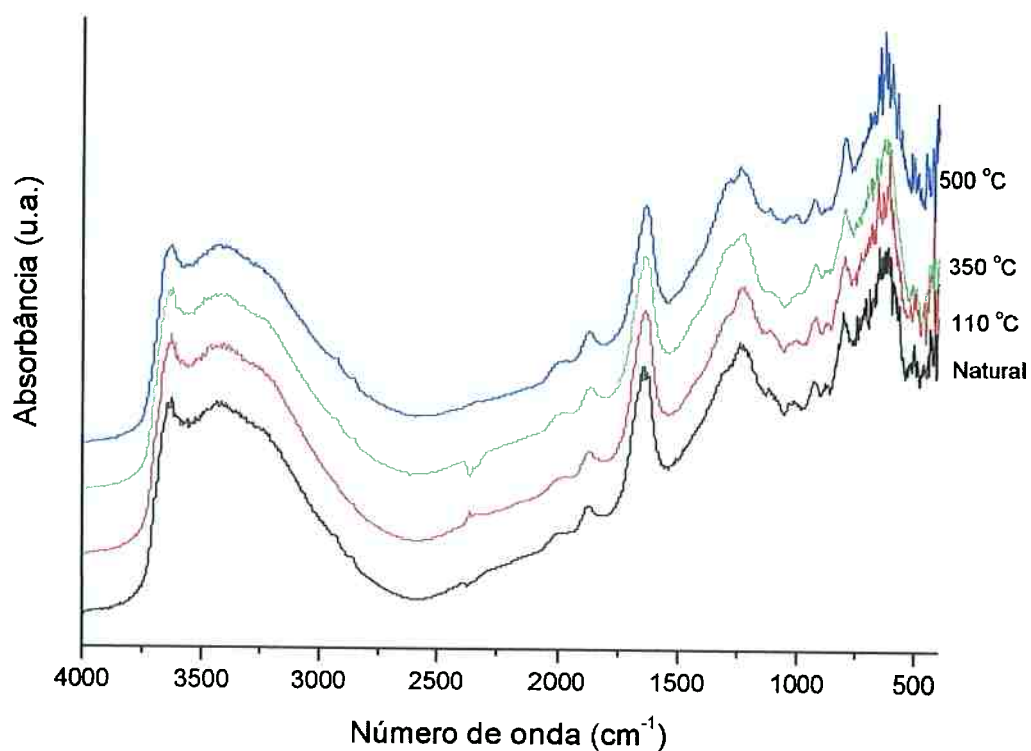
As Figuras 4.42 a 4.46 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas A a E naturais e tratadas em diferentes temperaturas (110, 350 e 500 °C).



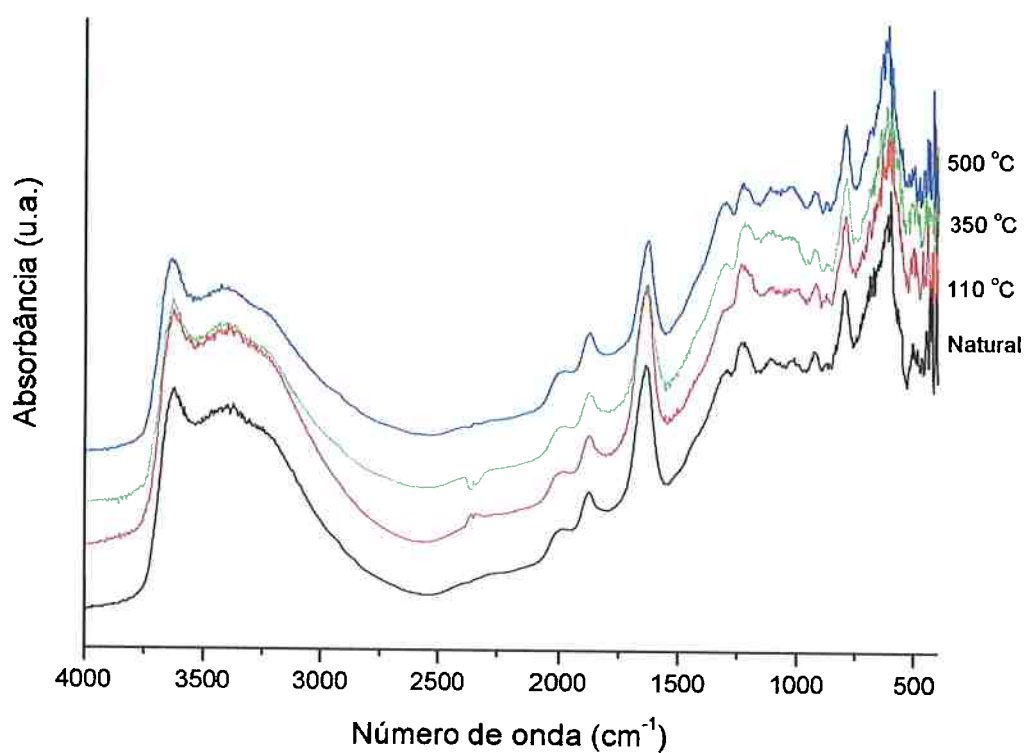
**Figura 4.42** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra A no estado natural, 110, 350 e 500 °C.



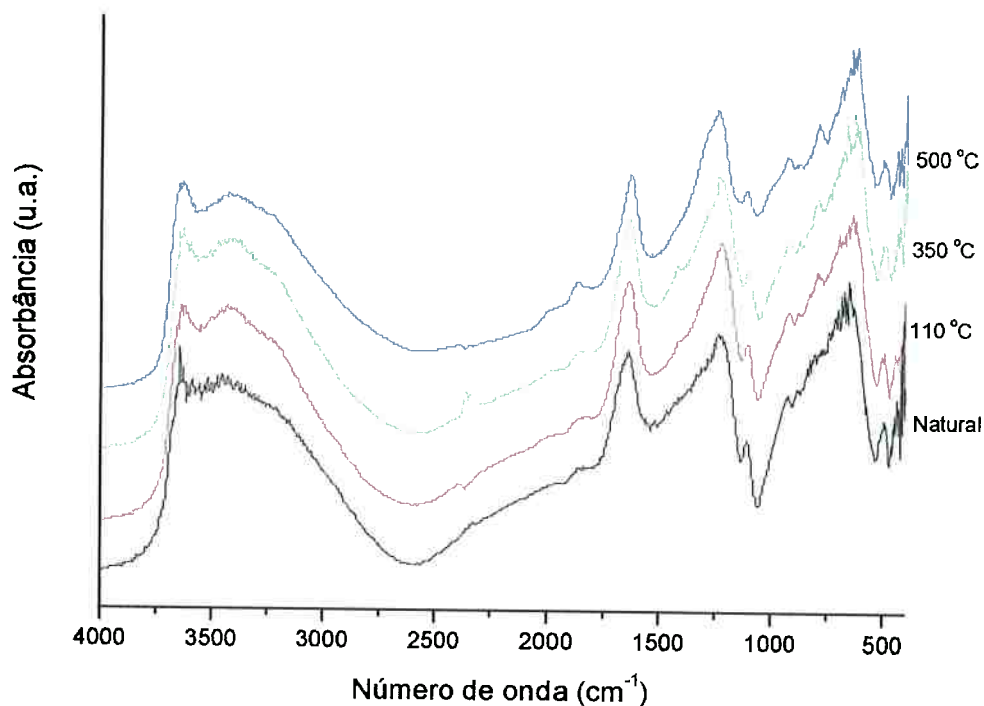
**Figura 4.43** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra B no estado natural, 110, 350 e 500 °C.



**Figura 4.44** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra C no estado natural, 110, 350 e 500 °C.



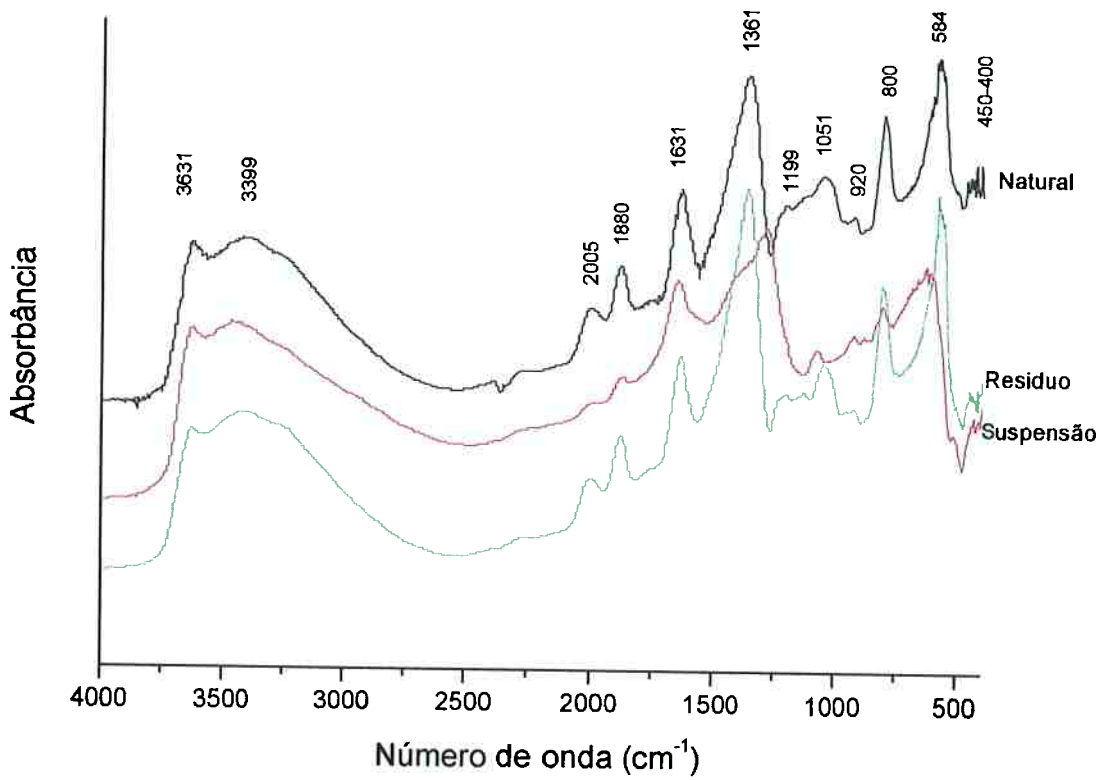
**Figura 4.45** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra D no estado natural, 110, 350 e 500 °C



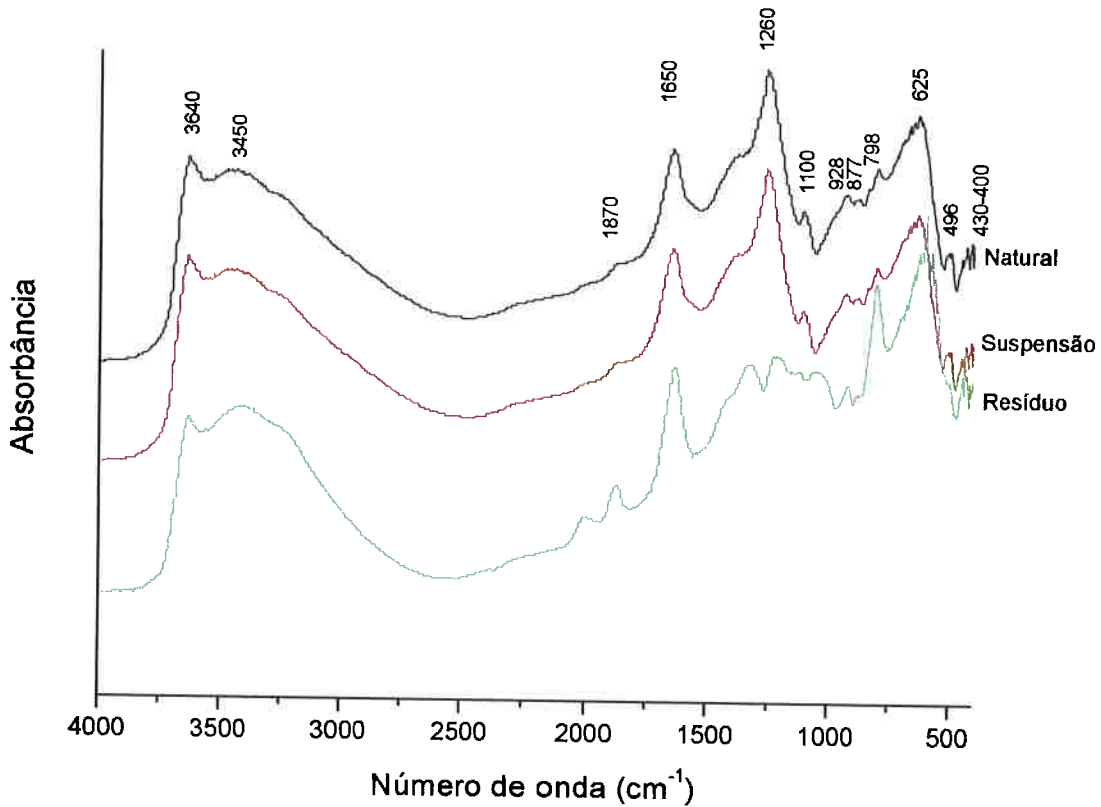
**Figura 4.46** - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra E no estado natural, 110, 350 e 500 °C.

A análise comparativa entre os espectros de infravermelho das argilas no estado natural e tratadas em diferentes patamares de temperatura mostra que, de um modo geral, não houve variações significativas como resultado do tratamento térmico quando comparadas às argilas no estado natural.

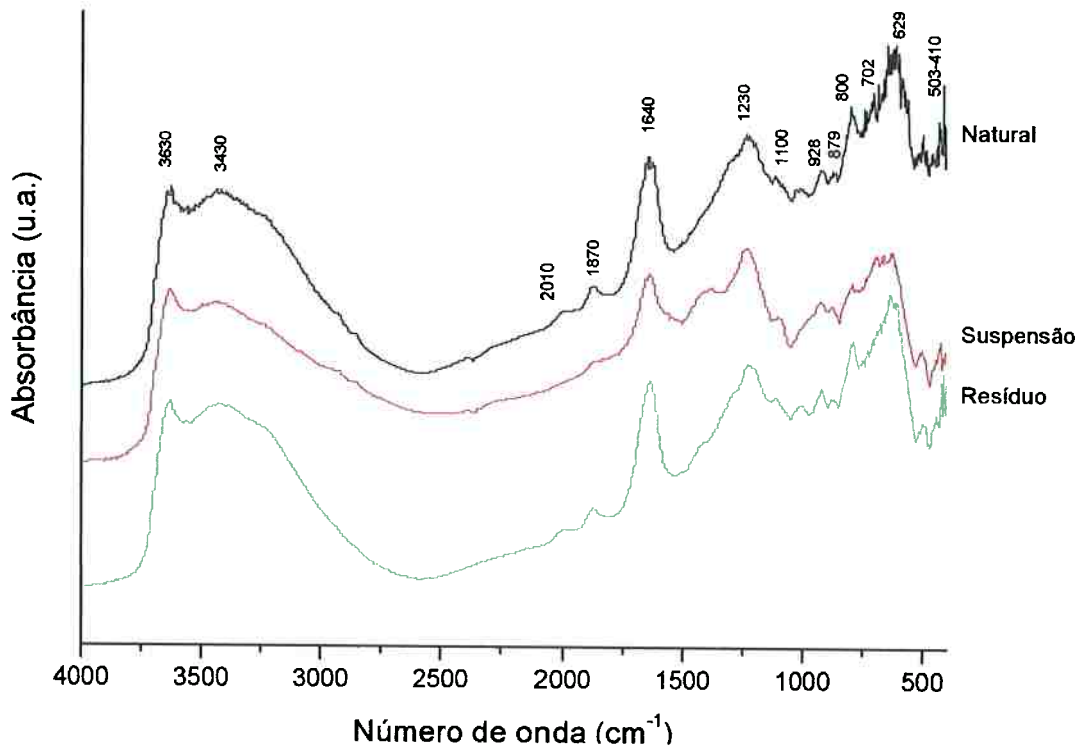
As Figuras 4.47 a 4.50 exibem os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas A a D no estado natural e após purificação.



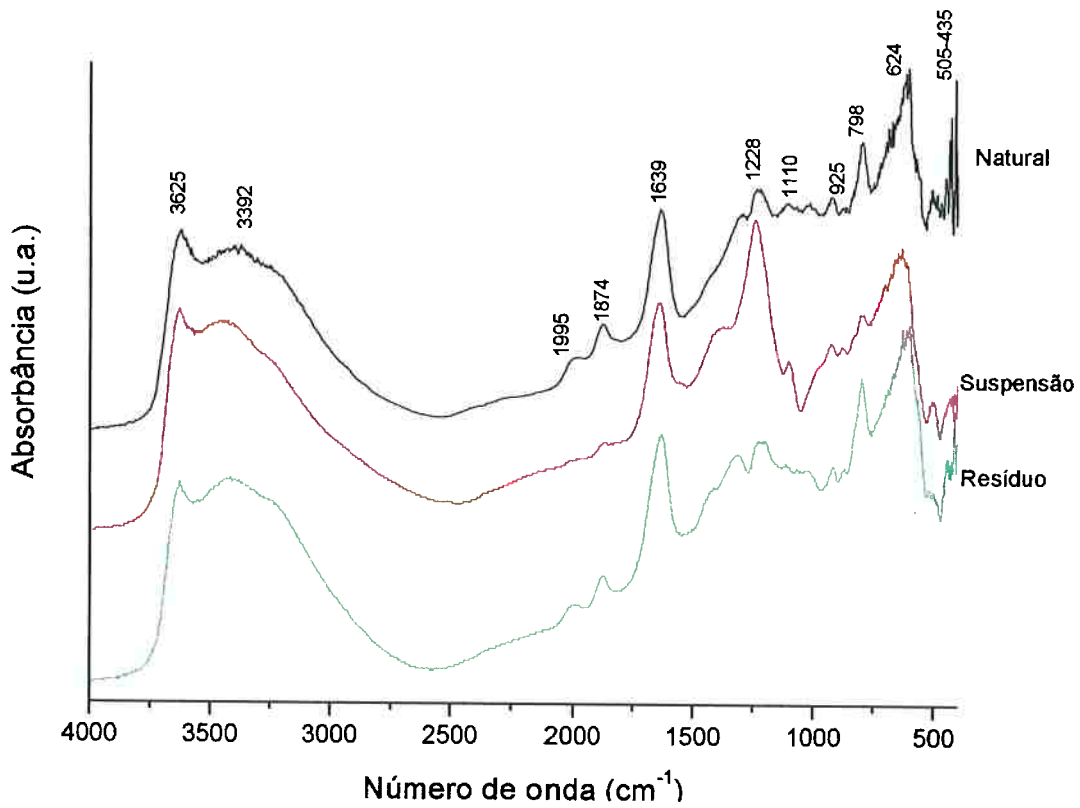
**Figura 4.47** - Espectro de absorção IR da amostra A na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.



**Figura 4.48** - Espectro de absorção IR da amostra B na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.



**Figura 4.49** - Espectro de absorção IR da amostra C na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.

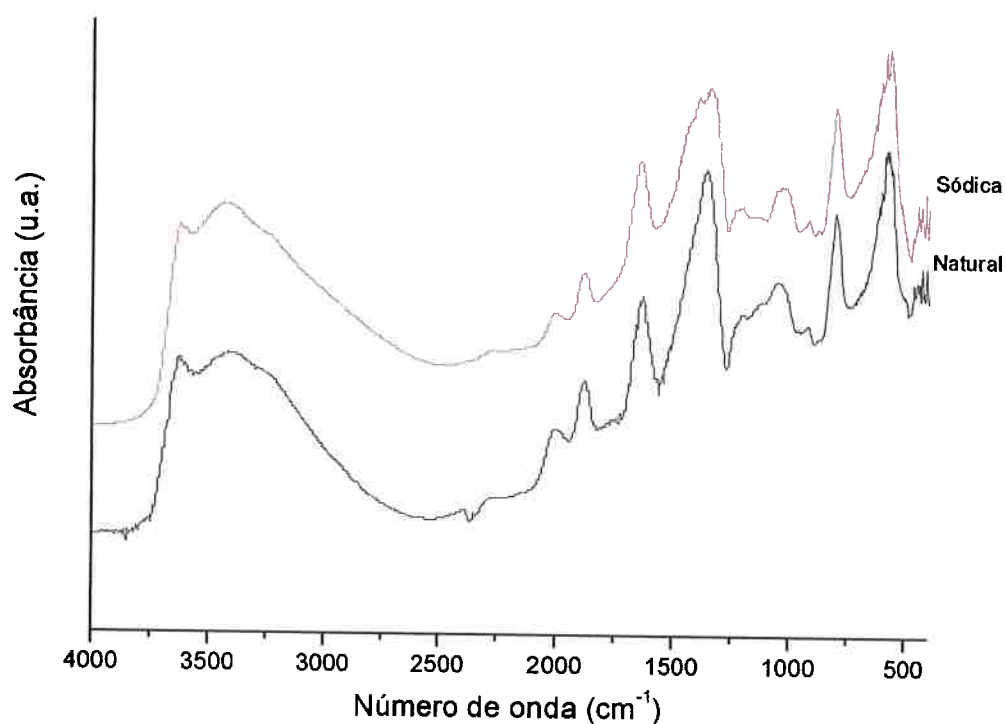


**Figura 4.50** - Espectro de absorção IR da amostra D na forma natural após separação de fases em suspensão aquosa.

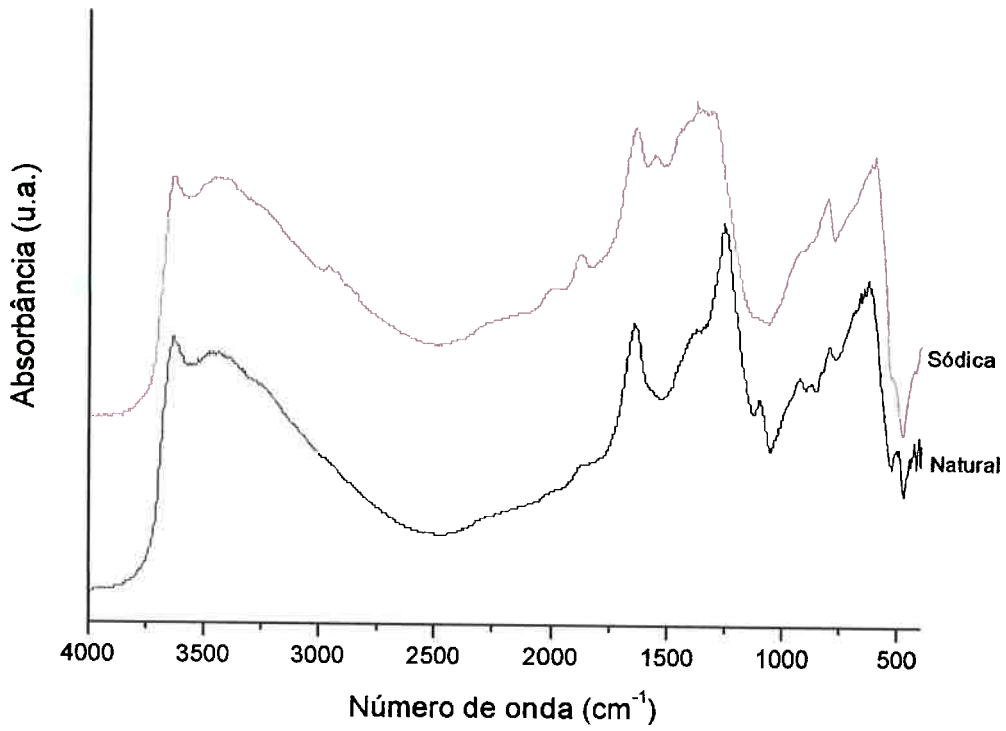


Comparando-se separadamente os espectros de absorção na região do infravermelho da amostra natural das argilas A a D (Figuras 4.47 a 4.50) com as suas respectivas fases em suspensão (partículas menores que  $2\ \mu\text{m}$ , ricas em argilominerais) e fases residuais observa-se que, de um modo geral, não ocorreram alterações significativas das bandas de absorção às atribuídas para as argilas no estado natural. Por outro lado, nota-se que bandas de absorção nas faixas de  $2010 - 1995\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1880 - 1860\ \text{cm}^{-1}$  e em  $1361\ \text{cm}^{-1}$  (para a argila A) que não são atribuídas às argilas naturais, estão praticamente ausentes na fase em suspensão, permanecendo apenas no resíduo, conforme pode ser observado nas Figuras 4.47 a 4.50, evidenciando que seriam impurezas provenientes da própria fonte de extração e que foram separadas pelo processo de purificação. Vale ressaltar que não foi possível realizar a purificação da argila E uma vez que a quantidade de resíduo depositada era praticamente desprezível, impossibilitando sua separação, o que reflete a alta qualidade do material que pode ser confirmada através dos resultados da análise química, da difração de raios-X e até mesmo do espectro de infravermelho para a argila E, dada à ausência de bandas de impurezas.

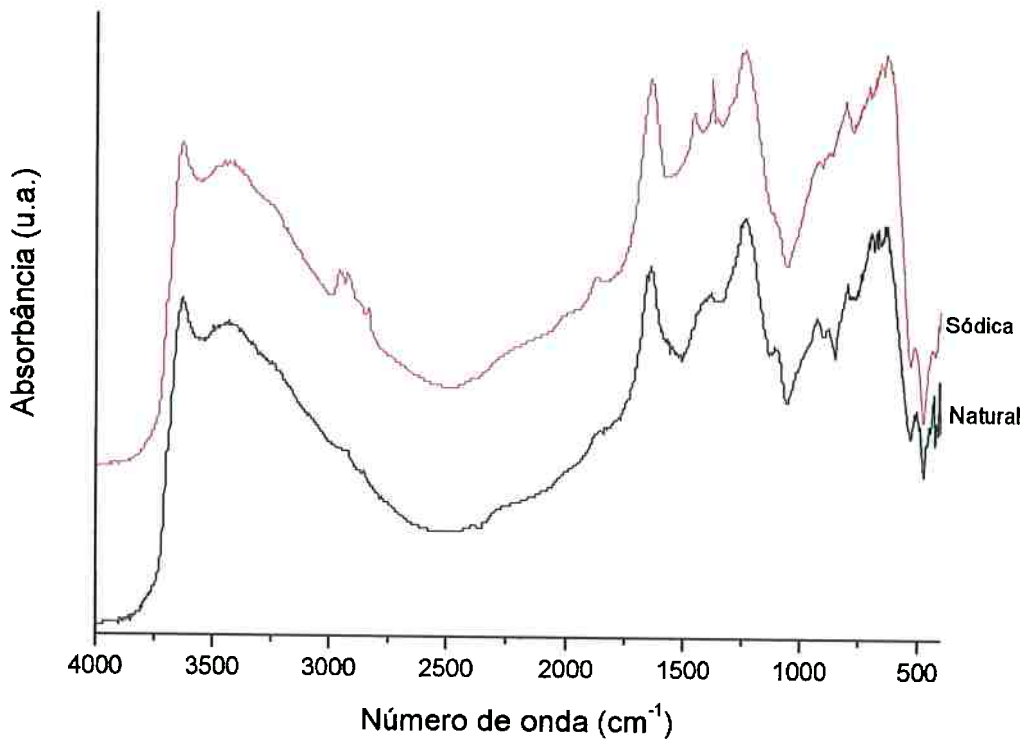
As Figuras 4.51 a 4.55 exibem os espectros IR das argilas A a E no estado natural e após tratamento com carbonato de sódio.



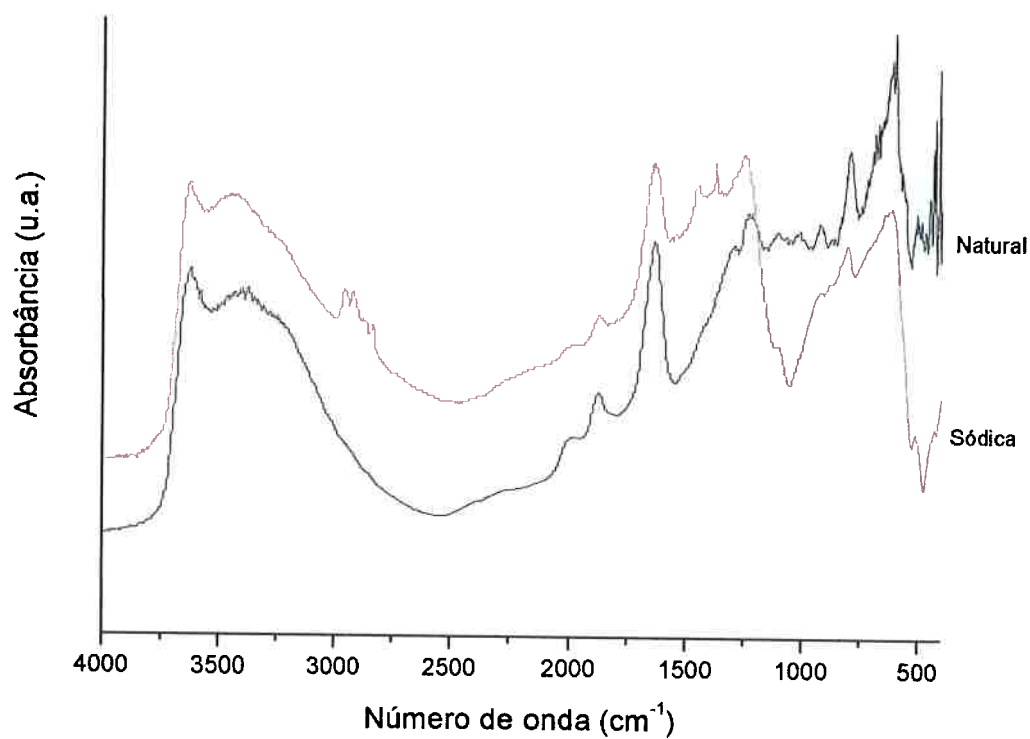
**Figura 4.51** - Espectro de absorção IR da amostra A na forma natural e sódica



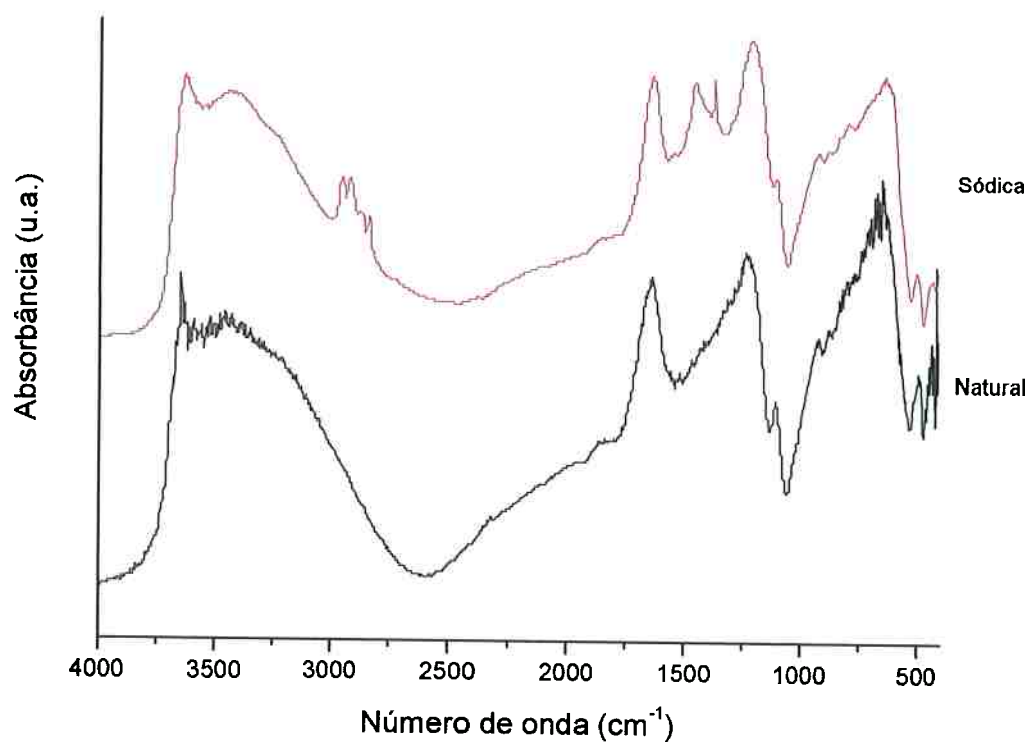
**Figura 4.52** - Espectro de absorção IR da amostra B na forma natural e sódica.



**Figura 4.53** - Espectro de absorção IR da amostra C na forma natural e sódica.



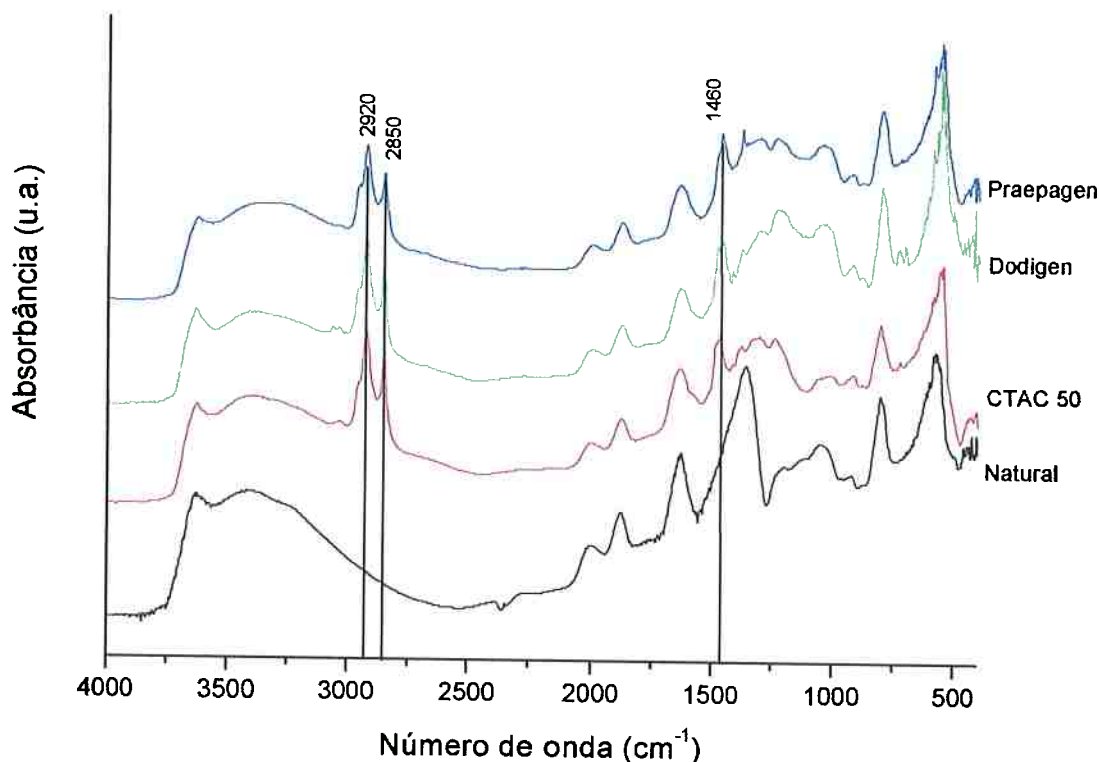
**Figura 4.54** - Espectro de absorção IR da amostra D na forma natural e sódica.



**Figura 4.55** - Espectro de absorção IR da amostra E na forma natural e sódica.

Como era esperado, não ocorreram, de modo geral, diferenças significativas nas frequências vibracionais, após tratamento com carbonato de sódio. As argilas tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram picos em frequências características do grupo das esmectitas, indicando a manutenção da estrutura da esmectita após a troca dos cátions interlamelares por sódio, a alteração da característica policatiônica para sódica das argilas não é identificada por espectroscopia na região do infravermelho na faixa de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se para as argilas C, D e E o surgimento de diversos picos de frequências vibracionais de baixa intensidade no intervalo entre  $3000 - 2830 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos a certa quantidade residual de carbonato proveniente do sal carbonato de sódio utilizado para a obtenção da argila sódica.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas A a E tratadas com os sais Genamin CTAC 50, Dodigen e Praepagen são mostrados nas Figuras 4.56 a 4.60.



**Figura 4.56** - Espectro de absorção IR da amostra A com os sais quaternários de amônio.

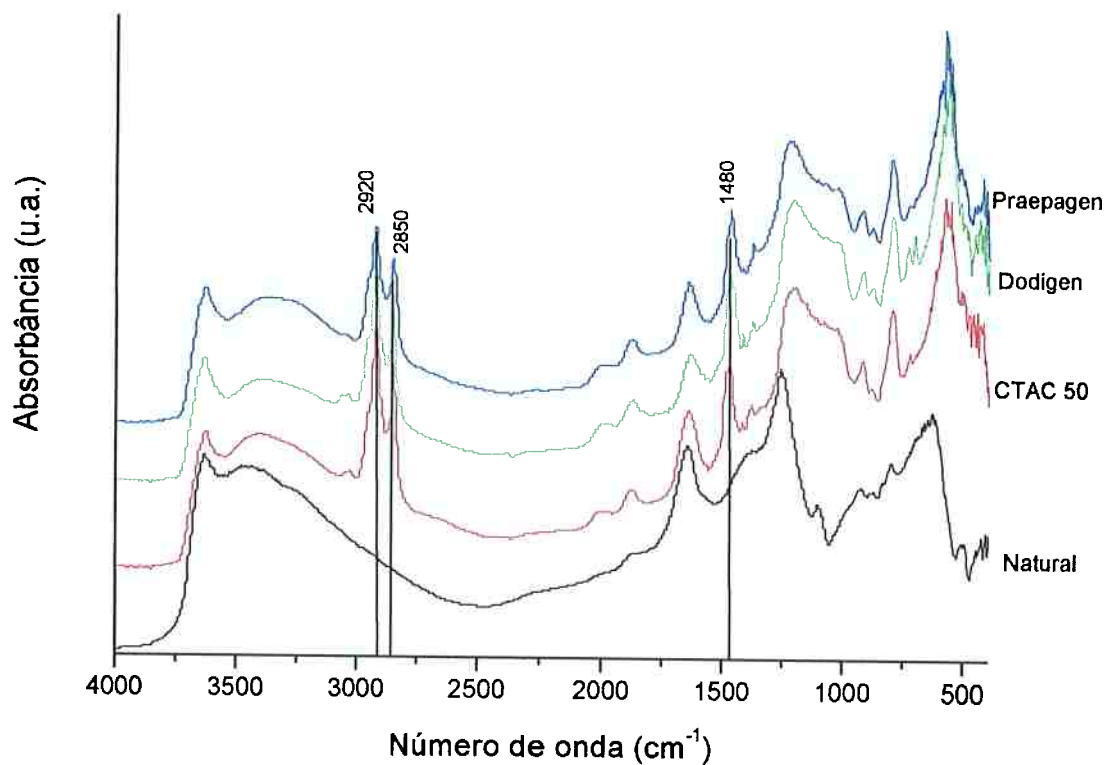


Figura 4.57 - Espectro de absorção IR da amostra B com os sais quaternários de amônio.

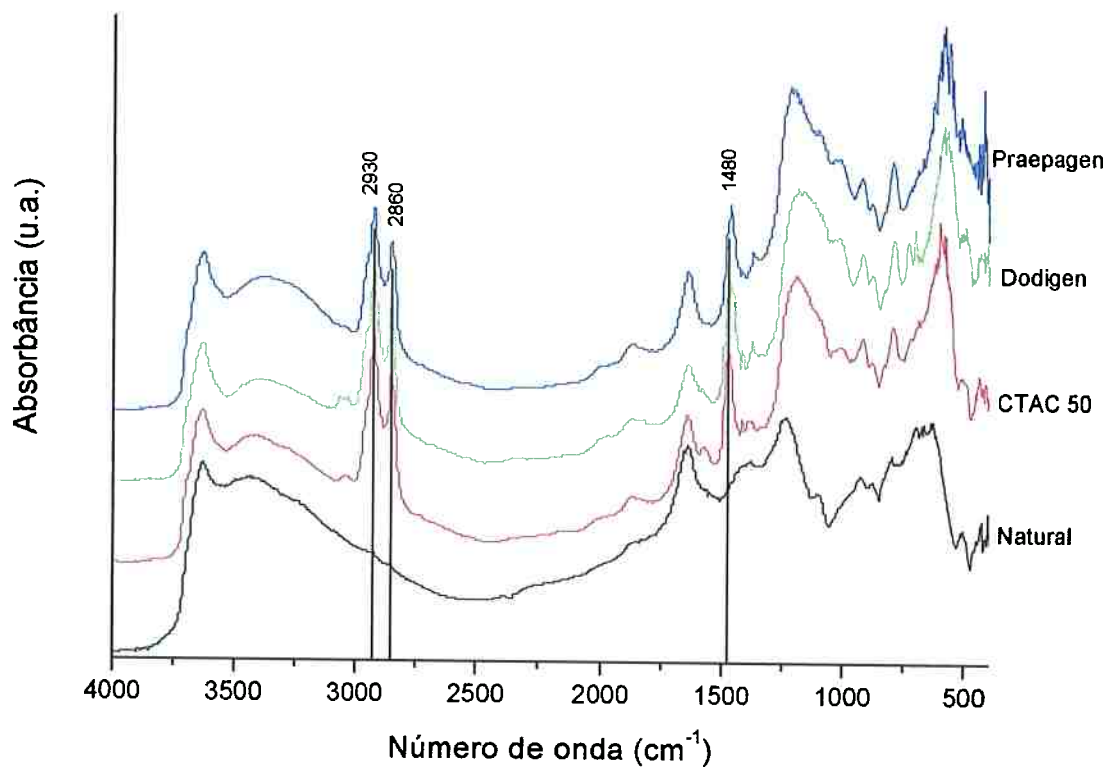


Figura 4.58 - Espectro de absorção IR da amostra C com os sais quaternários de amônio.

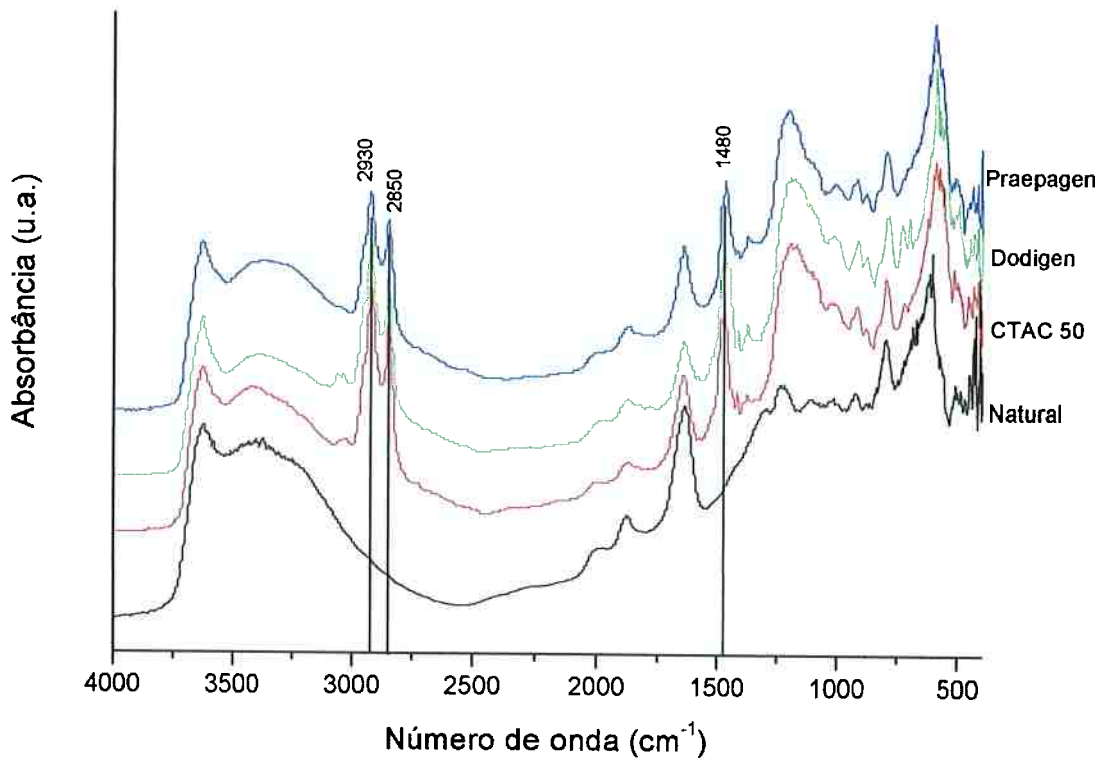


Figura 4.59 - Espectro de absorção IR da amostra D com os sais quaternários de amônio.

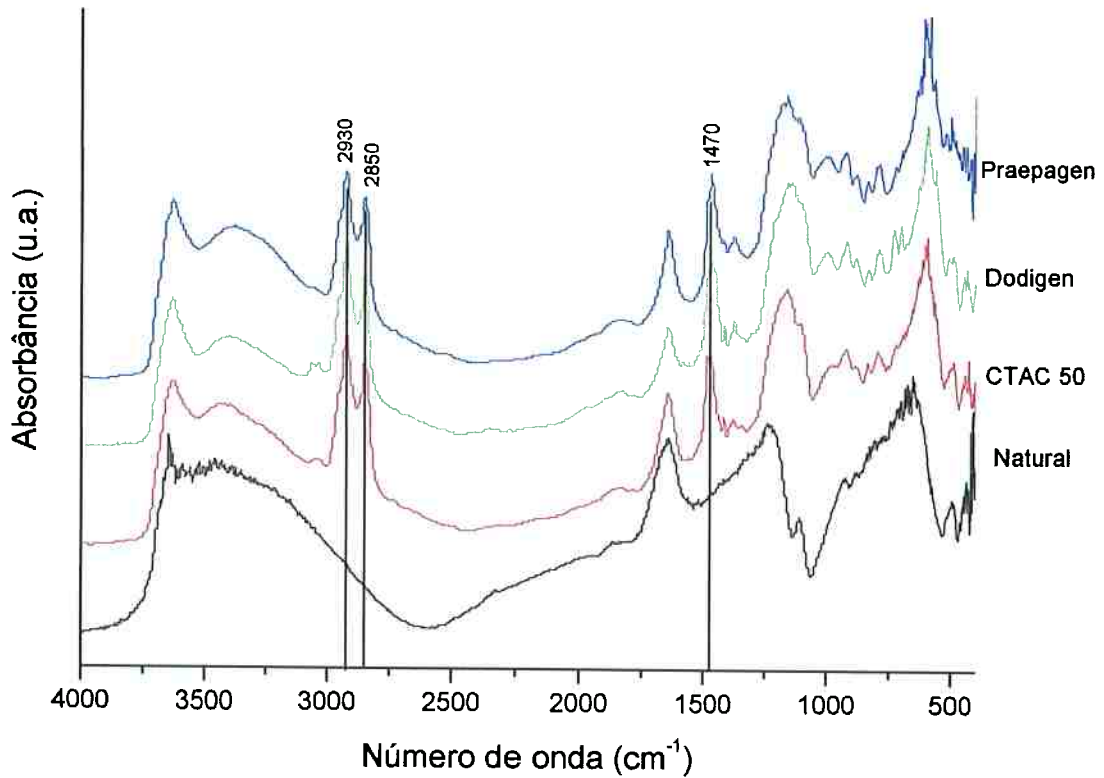


Figura 4.60 - Espectro de absorção IR da amostra E com os sais quaternários de amônio.

De um modo geral as argilas organofílicas exibem bandas semelhantes aos apresentados pelas argilas naturais, indicando a manutenção da estrutura da esmectita após o processo de organofilização das argilas. Nota-se, no espectro das argilas organofílicas, pequena redução na intensidade das bandas atribuídas ao grupo OH, em  $3630$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando o aumento do caráter hidrofóbico das argilas após a intercalação do sal quaternário de amônio [Bala et al., 2000]. Podem-se observar, para as argilas organofílicas, bandas de absorção características dos grupos funcionais de compostos orgânicos, confirmando a presença do sal quaternário entre as lamelas da argila após o processo de organofilização. Independente do sal utilizado nota-se que as faixas de absorção são as mesmas, com o aparecimento de picos nos intervalos de frequência  $2930 - 2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2860 - 2850\text{ cm}^{-1}$  atribuídos respectivamente as frequências vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Foi também observada a existência de uma banda entre  $1480 - 1460\text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramentos das ligações C-H do cátion amônio do sal quaternário. Estas bandas estão presentes nos espectros de todas as argilas organofílicas, independente do sal utilizado. A banda com frequência em torno de  $3250\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular do grupo  $\text{CH}_3$ , porém estas não foram observadas devido ao alargamento da banda da água de hidratação. As bandas estruturais das esmectitas e as bandas de absorção devido aos grupos N-H,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  dos sais quaternários de amônio constituem-se numa forte evidência da formação das argilas organofílicas.

Segundo Zhu [Zhu, 2005] há uma relação entre a banda localizada na região entre  $1480 - 1460\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos simétricos das ligações C-H dos cátions alquil amônio e o modo como esses se encontram intercalados entre as lamelas da argila. Sob a forma de um único pico largo ("singletes"), a banda reflete a existência de uma estrutura molecular do tipo líquido ou empacotamento hexagonal desordenado, onde as cadeias alquílicas rotacionam livremente em torno de seus eixos. Na medida em que a concentração de surfactante aumenta para valores superiores aos da CTC da argila, ocorre um aumento da densidade de empacotamento e os "singletes" se dividem em duas bandas que são resultantes da interação entre grupos  $\text{CH}_2$  de cadeias adjacentes, indicando a variação no meio local do surfactante.

#### 4.8. Análise Térmica

As Figuras 4.61 a 4.65 mostram as curvas TG, DTG e DTA das argilas A a E no estado natural.

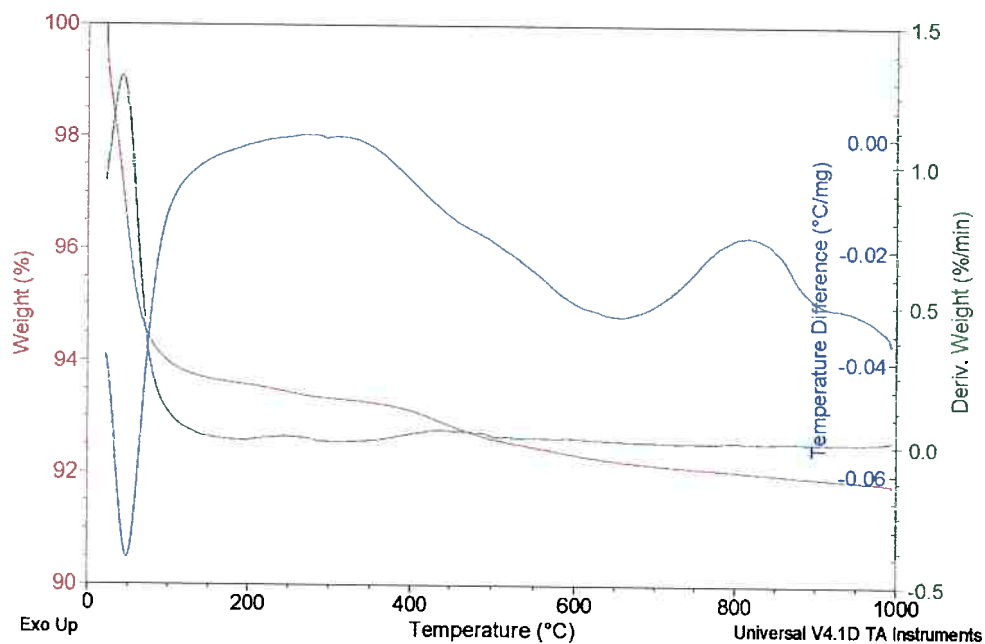


Figura 4.61 - Curva TG, DTG e DTA da argila A no estado natural.

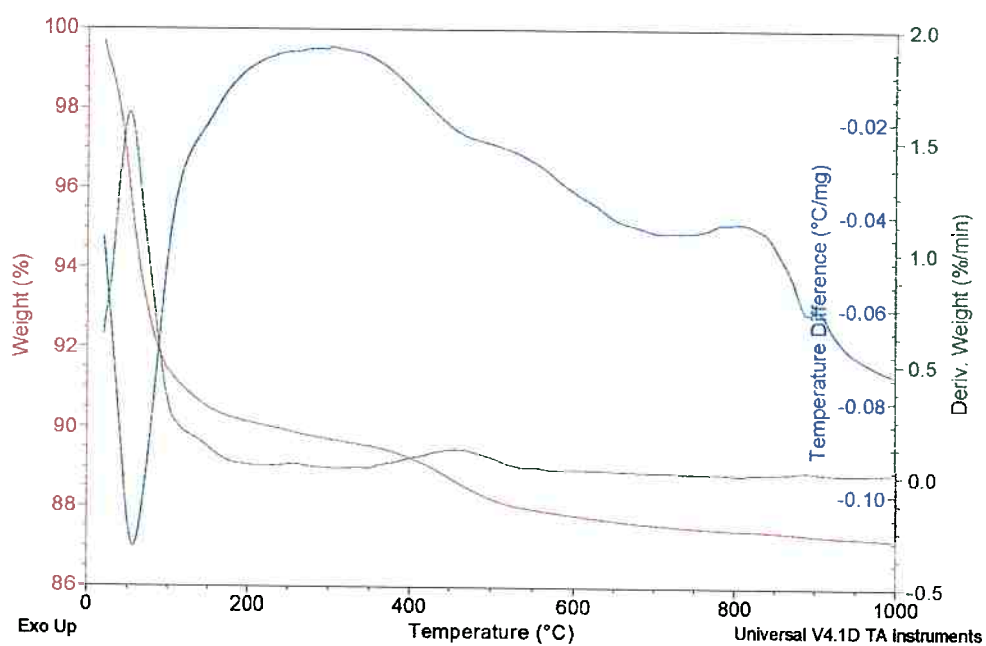
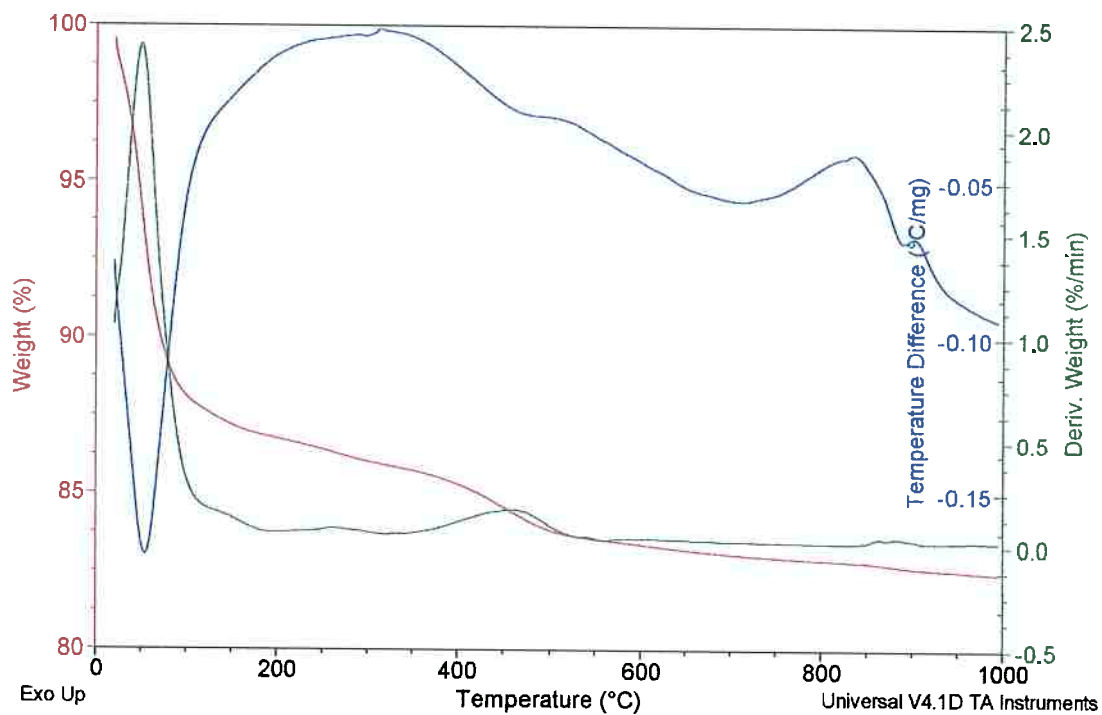
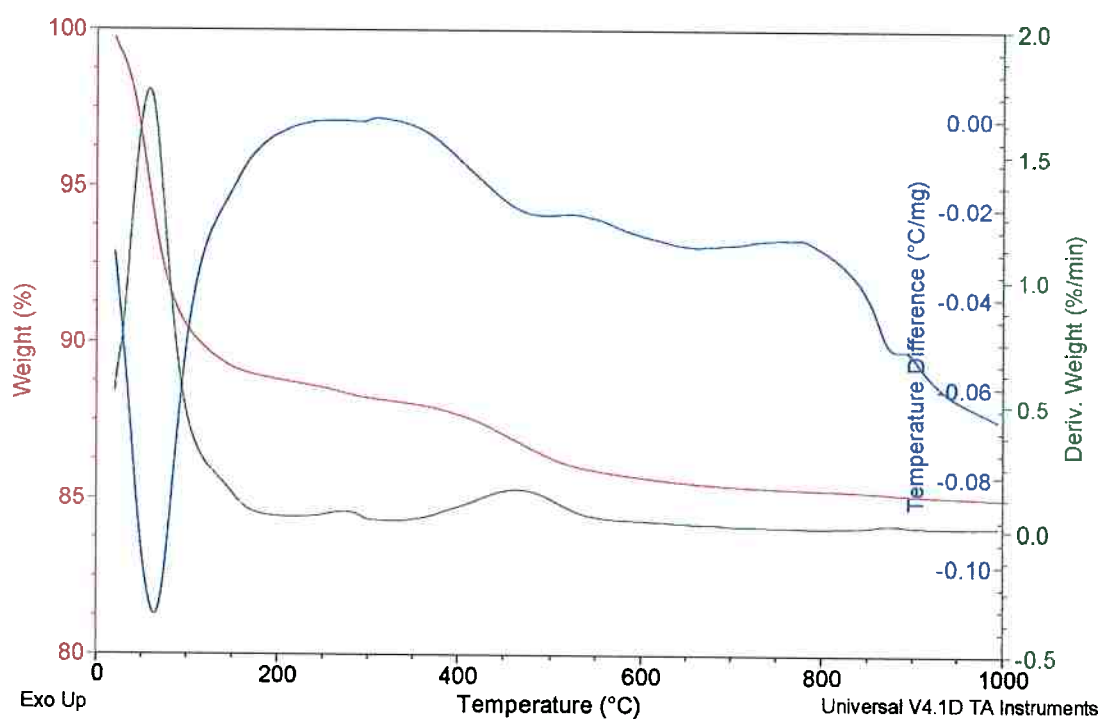


Figura 4.62 - Curva TG, DTG e DTA da argila B no estado natural.

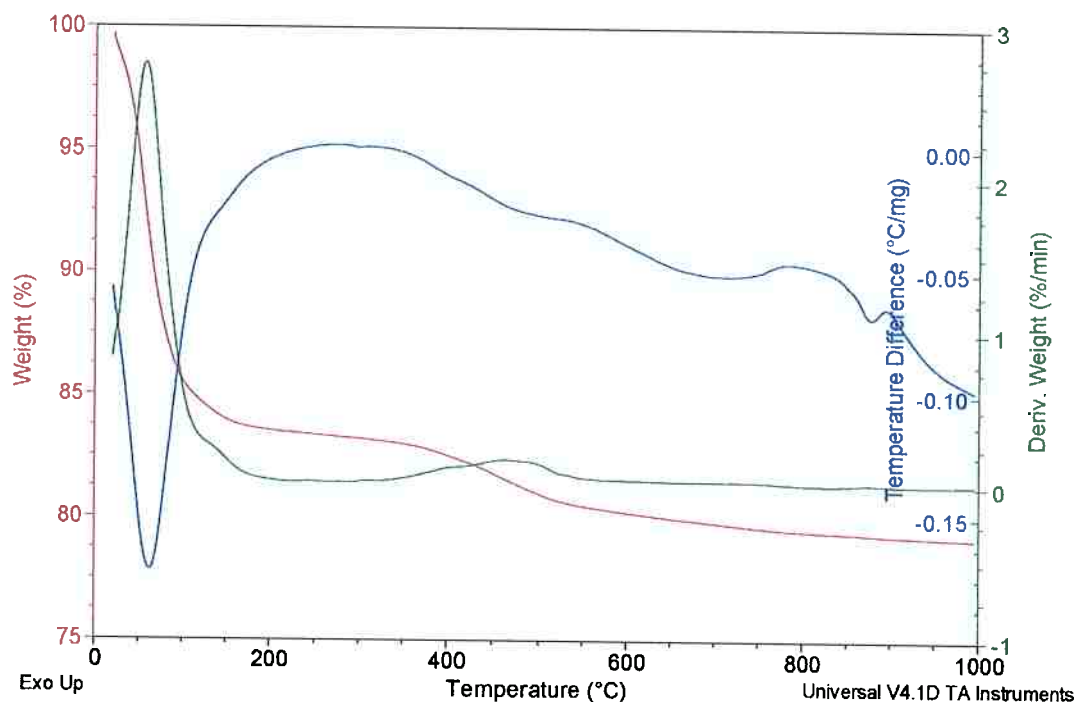




**Figura 4.63** - Curva TG, DTG e DTA da argila C no estado natural.



**Figura 4.64** - Curva TG, DTG e DTA da argila D no estado natural.



**Figura 4.65** - Curva TG, DTG e DTA da argila E no estado natural.

As curvas de análise térmica diferencial das argilas mostram que todas as amostras analisadas apresentam picos endotérmicos intensos entre 25 – 120 °C, com máximos aproximadamente em 50 – 70 °C relacionados à perda de água livre, coordenada e adsorvida. Observam-se também bandas endotérmicas entre 500 – 750 °C, provavelmente associadas à desidroxilação dos argilominerais, observados em todas as amostras. Nota-se ainda um pico endotérmico por volta de 870 – 900 °C possivelmente relacionado à destruição da estrutura cristalina seguido de um pico exotérmico em torno de 900 °C possivelmente relacionado à formação de novas fases cristalinas. A **Tabela 4.10** apresenta os picos de DTA para as argilas estudadas.

**Tabela 4.10** - Temperaturas registradas (°C) das transformações térmicas para as argilas naturais A a E.

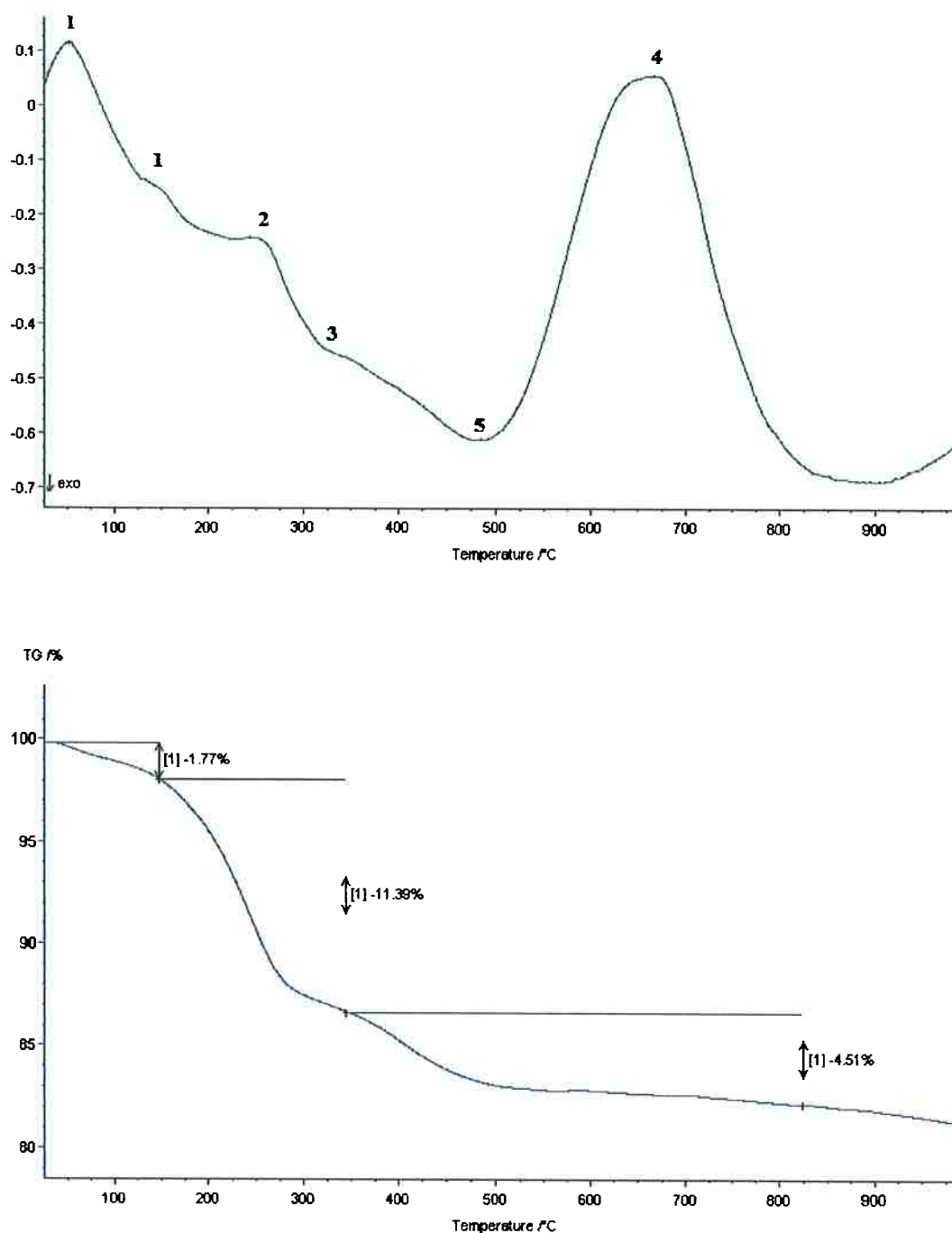
Argila	1º Pico (°C)		2º Pico (°C)	3º Pico (°C)	
	Intervalo	Máximo		Endotérmico	Exotérmico
A	25 – 100	50	550 - 750	900	ND
B	25 – 120	60	550 - 780	890	910
C	25 – 100	70	500 - 750	870	900
D	25 – 120	70	550 - 750	870	890
E	25 – 120	70	550 - 750	870	890

As curvas termogravimétricas mostram que as argilas apresentam perda de massa total média, considerando as cinco amostras estudadas, em torno de 13%. Observam-se duas faixas de temperaturas com grandes perdas de massa, a maior delas ocorre entre 50 – 150 °C atribuída à perda de massa de água livre, coordenada e/ou adsorvida e a segunda que ocorre entre 500 – 800 °C associada à perda de massa por desidroxilação dos argilominerais. Nota-se que a argila A apresenta a menor variação de massa perdida por decomposição, o que pode ser atribuído a elevada quantidade de sílica encontrada, conforme os resultados de difração de raios-X, enquanto que a argila E apresenta a maior perda de massa total. A **Tabela 4.11** apresenta os valores percentuais de massa perdida nos dois estágios de decomposição do material.

**Tabela 4. 11.** Perdas de massa percentuais registradas a partir da curva termogravimétrica das argilas naturais A a E.

Argila	1ª perda (%)	2ª perda (%)	Total
A	6,0	1,5	7,5
B	8,9	2,6	11,5
C	12,0	4,0	16,0
D	10,0	2,5	12,5
E	15,0	4,0	19,0
		Média	13,3

As Figuras 4.66 a 4.75 exibem as curvas de DTA e TG das argilas A a E após tratamento com os sais quaternários de amônio. este equipamento, por convenção, os picos exotérmicos estão orientados para baixo.



**Figura 4.66** - Curvas DTA e TG da argila A tratada com sal CTAC 50.

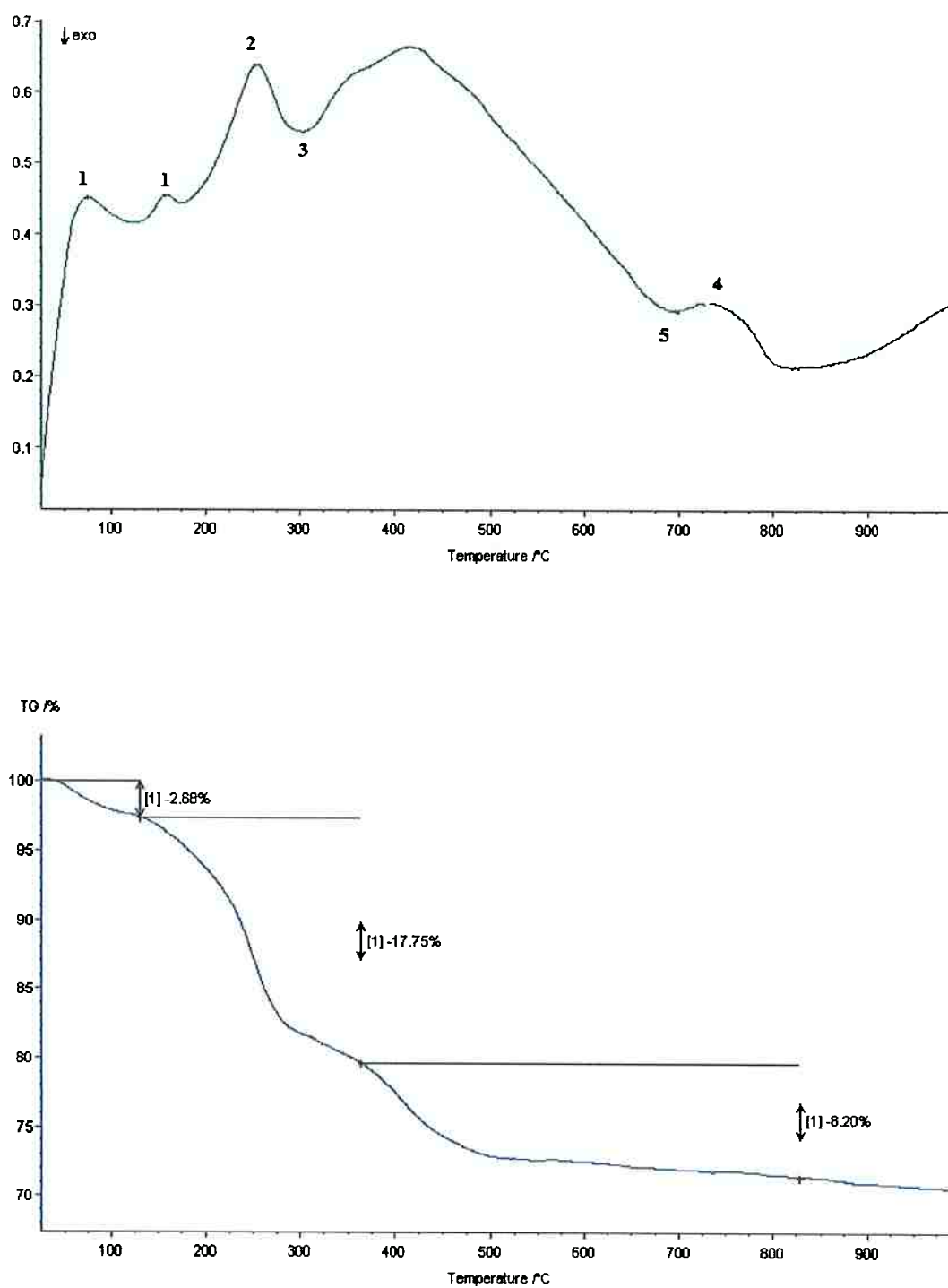
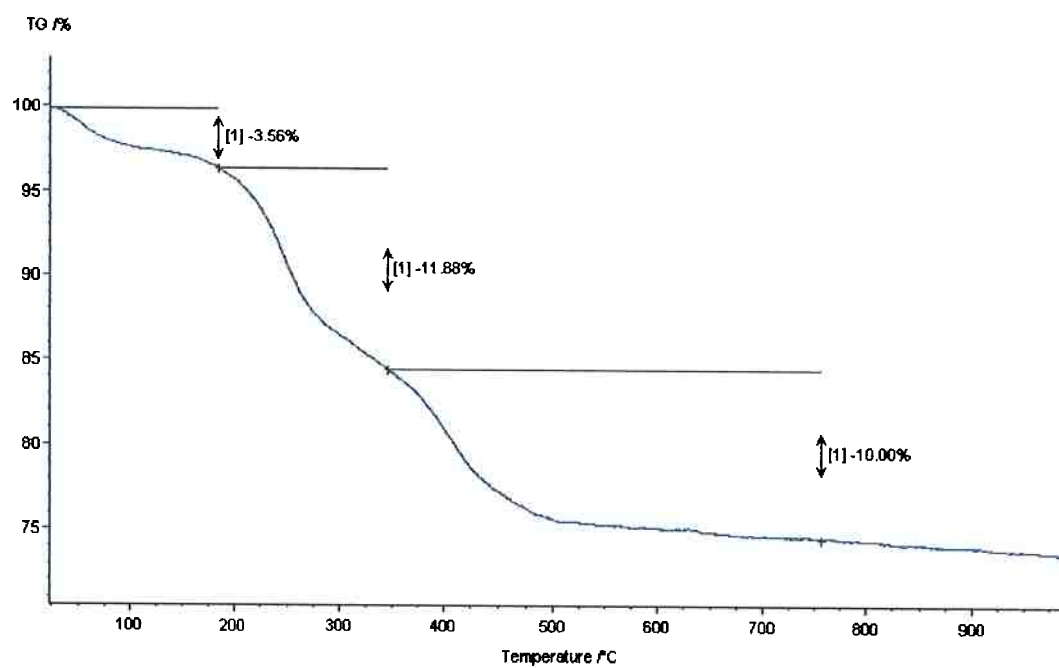
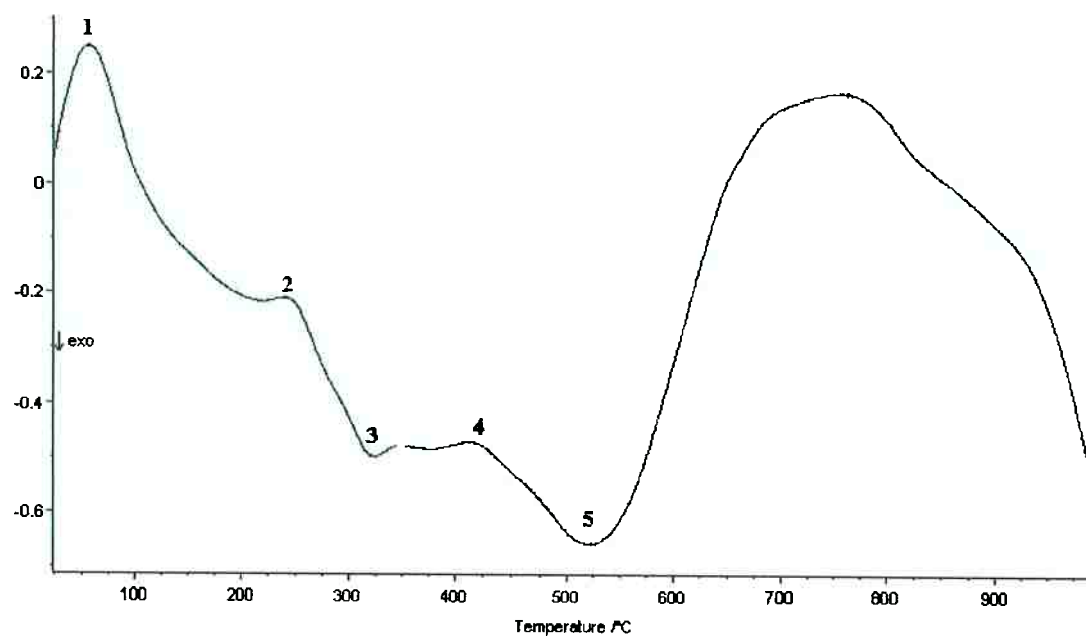
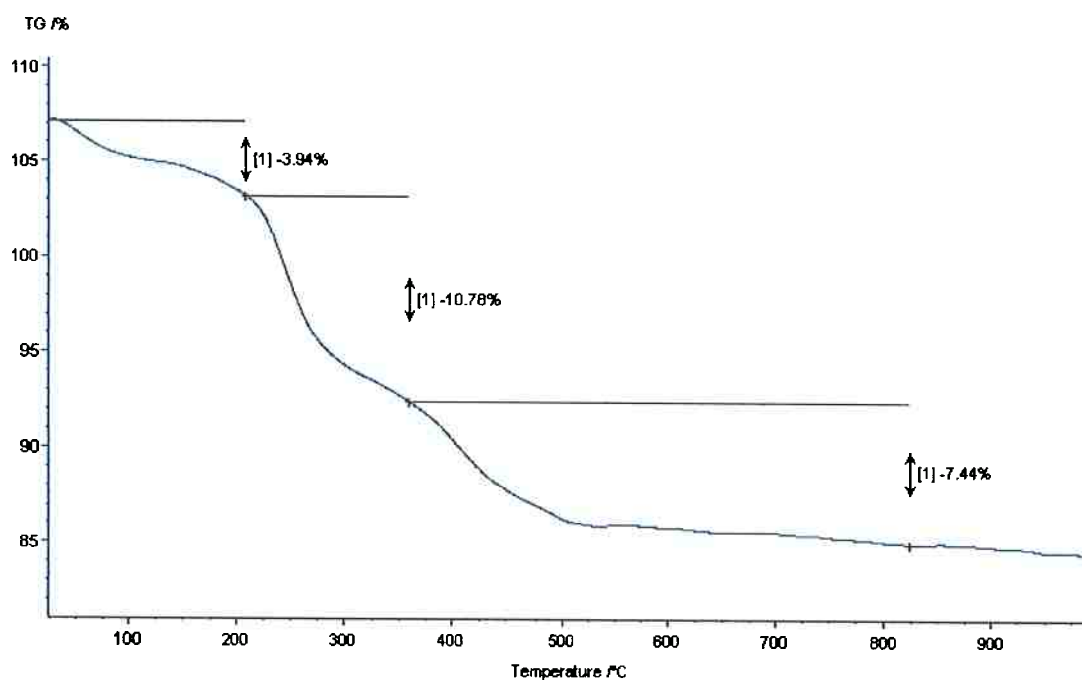
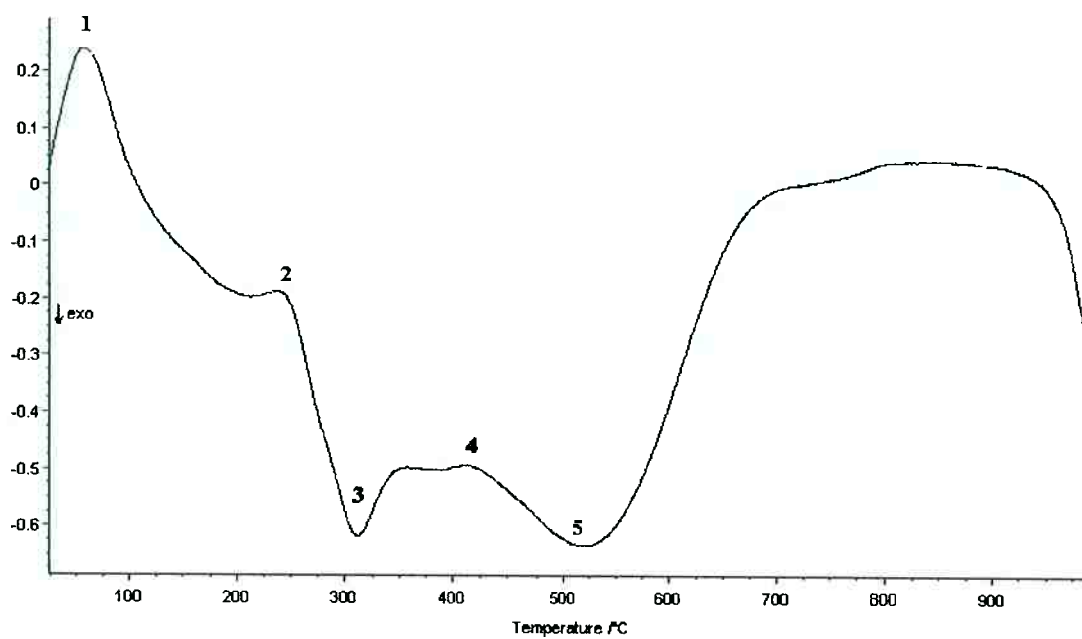


Figura 4.67 - Curvas DTA e TG da argila B tratada com sal CTAC 50.



**Figura 4.68** - Curvas DTA e TG da argila C tratada com sal CTAC 50.



**Figura 4.69** - Curvas DTA e TG da argila D tratada com sal CTAC 50.

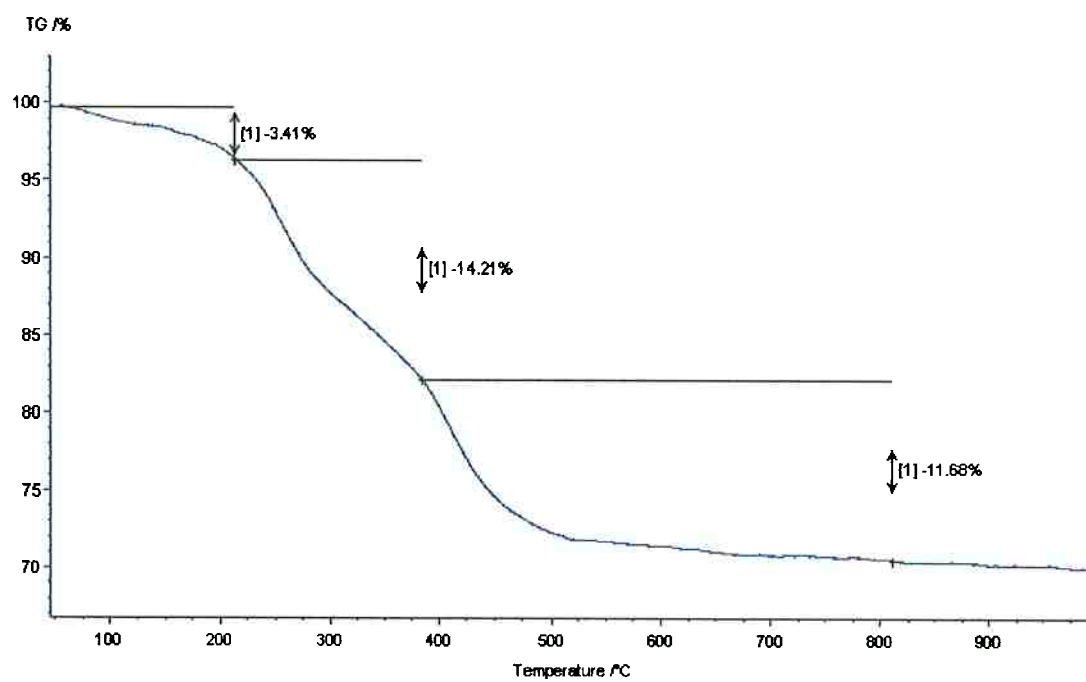
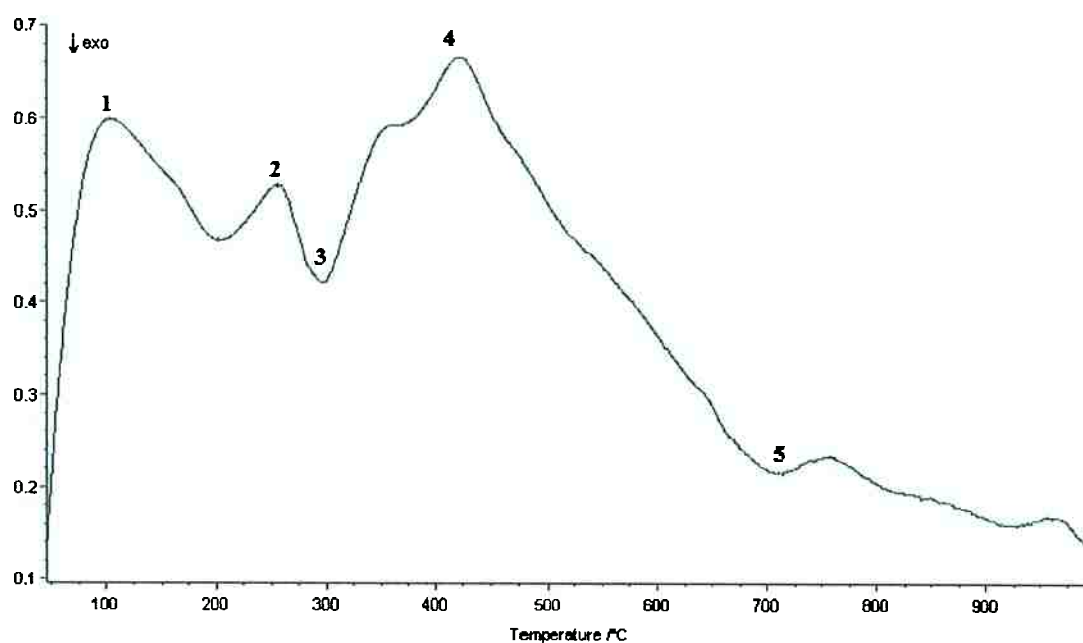
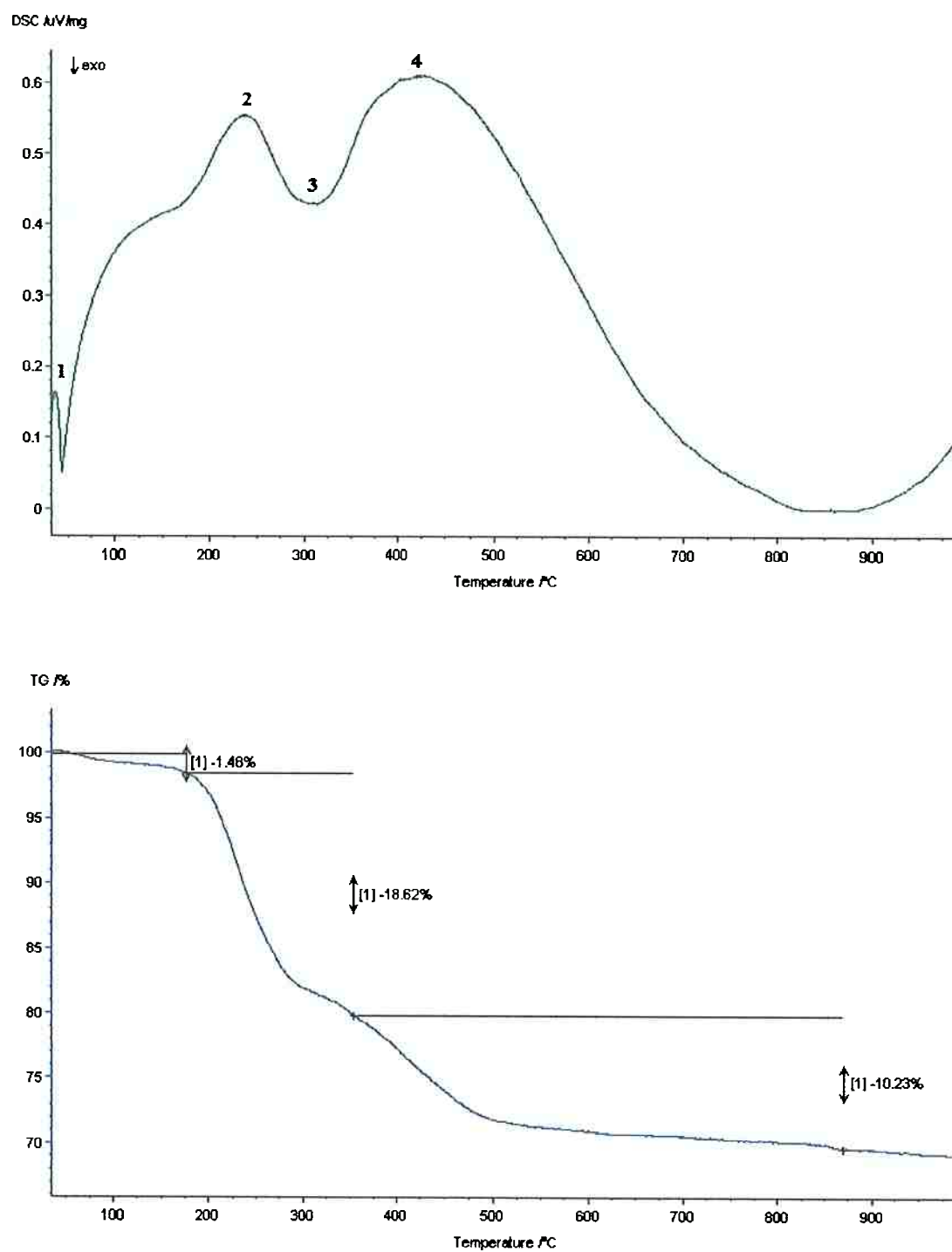


Figura 4.70 - Curvas DTA e TG da argila E tratada com sal CTAC 50.





**Figura 4.71** - Curvas DTA e TG da argila A tratada com sal Dodigen.

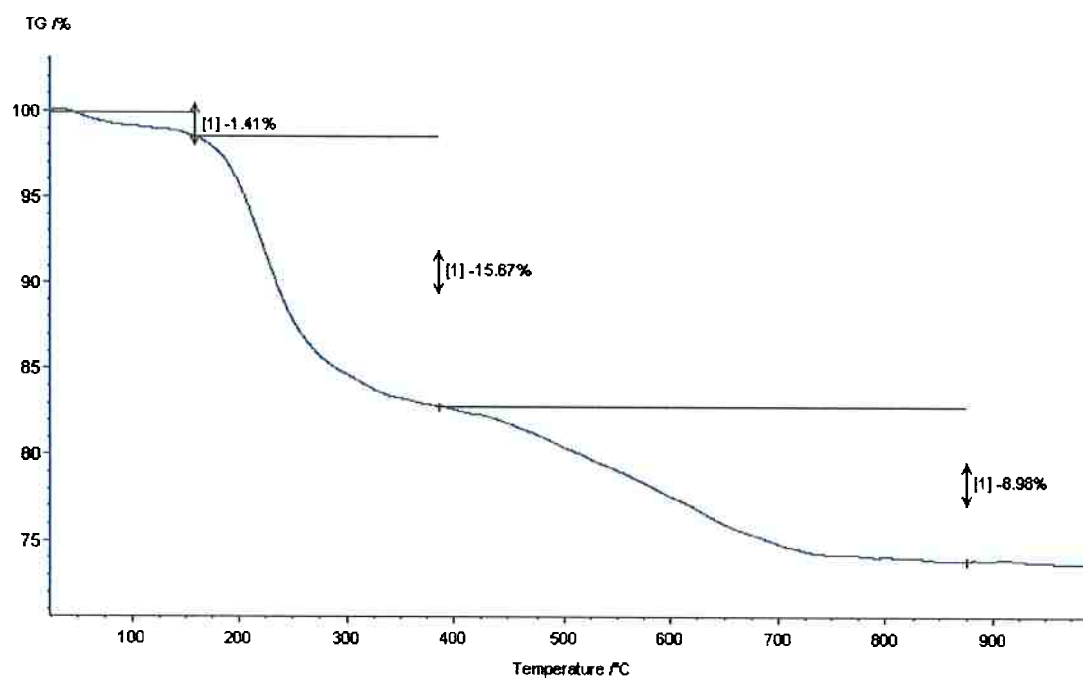
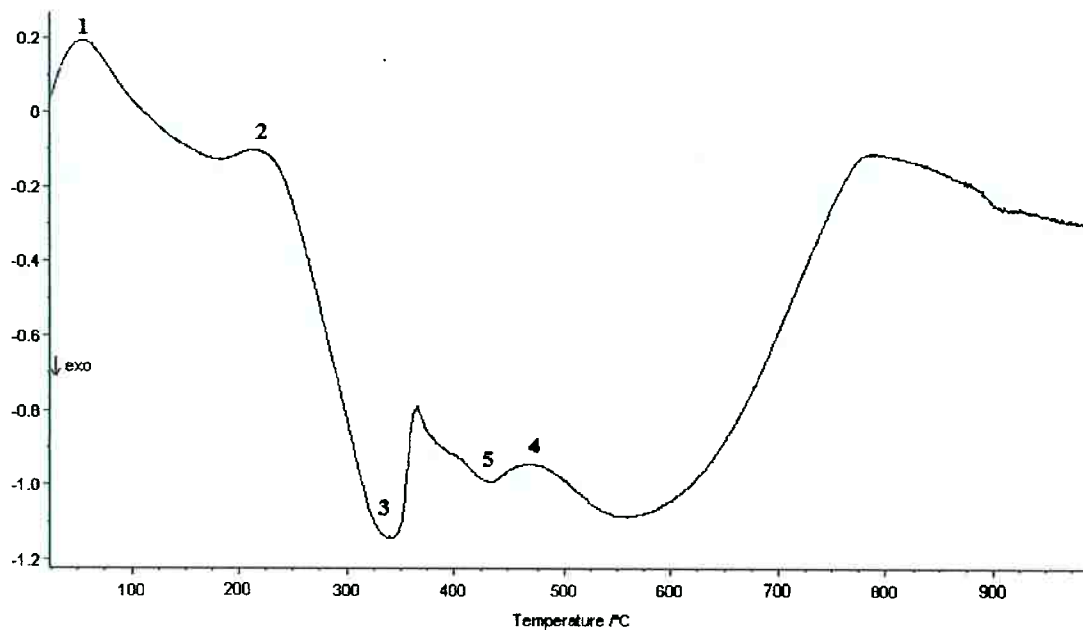
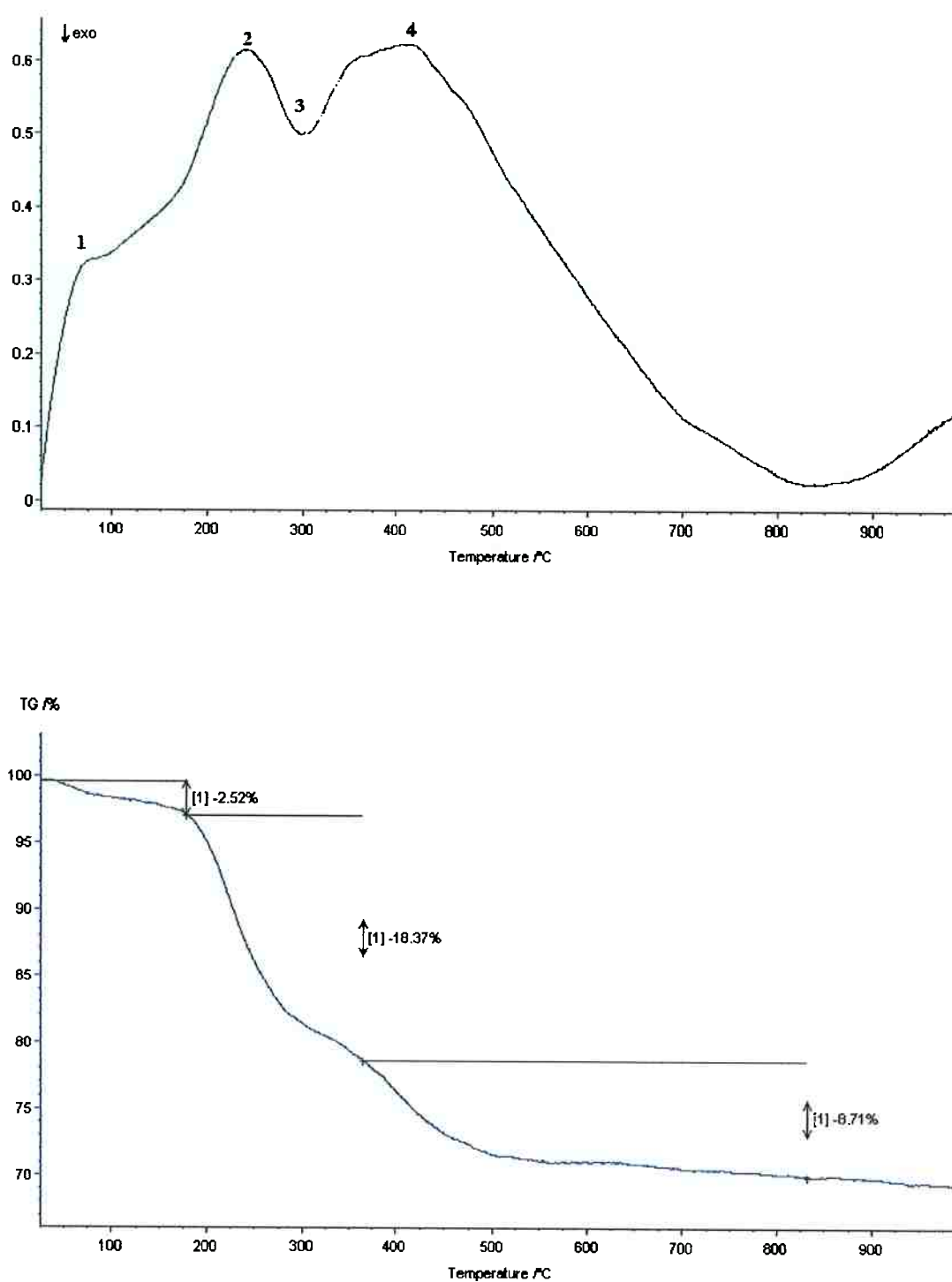
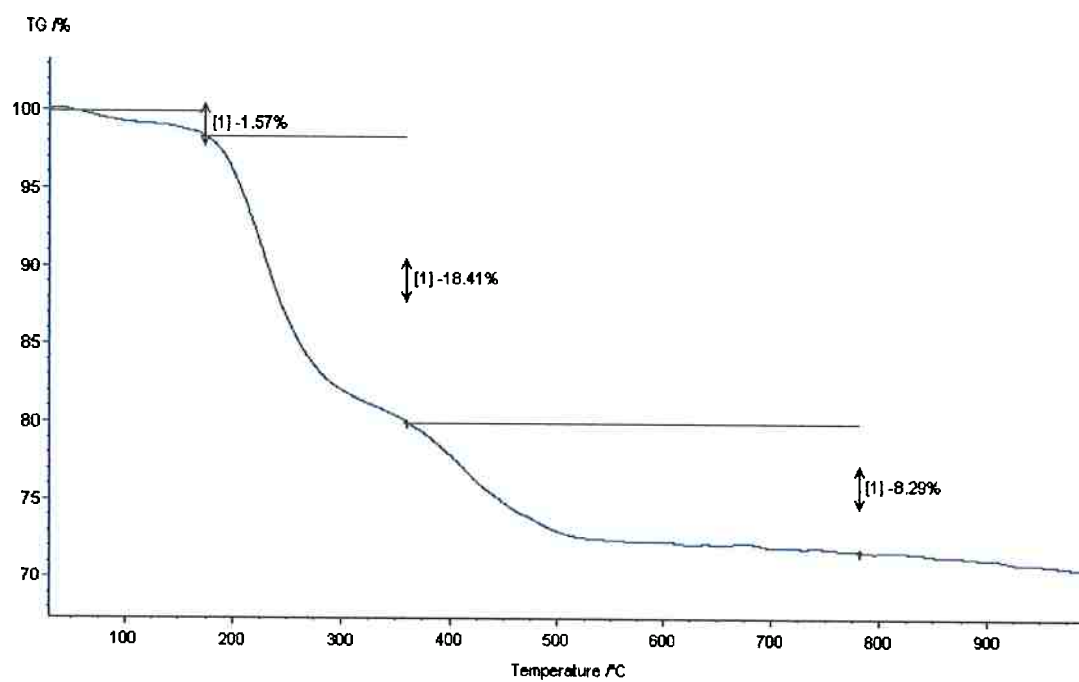
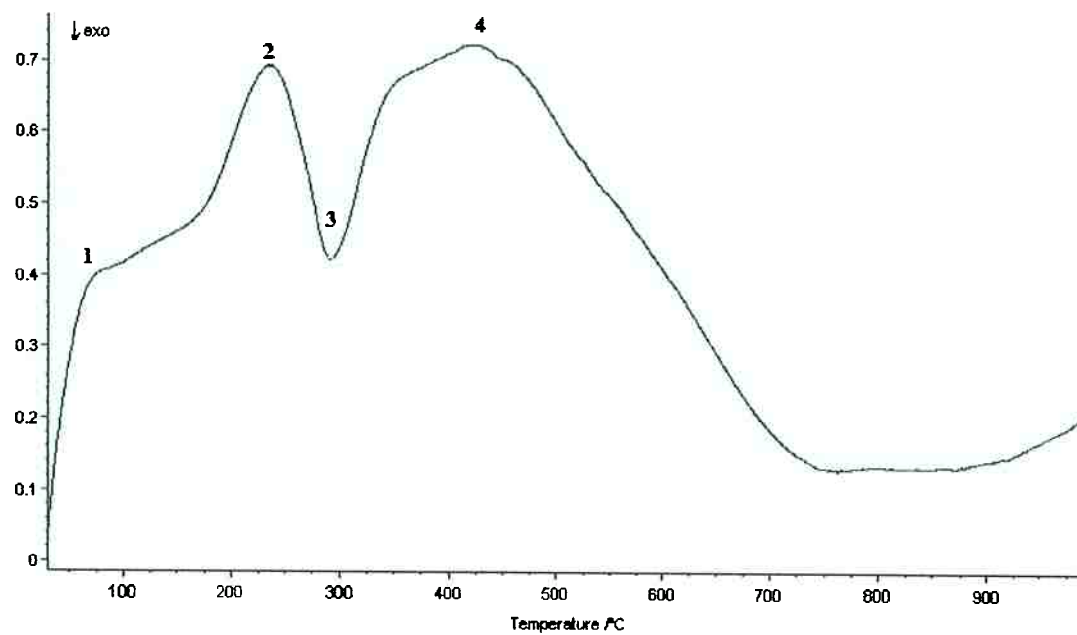


Figura 4.72 - Curvas DTA e TG da argila B tratada com sal Dodigen.



**Figura 4.73** - Curvas DTA e TG da argila C tratada com sal Dodigen.



**Figura 4.74** - Curvas DTA e TG da argila D tratada com sal Dodigen.

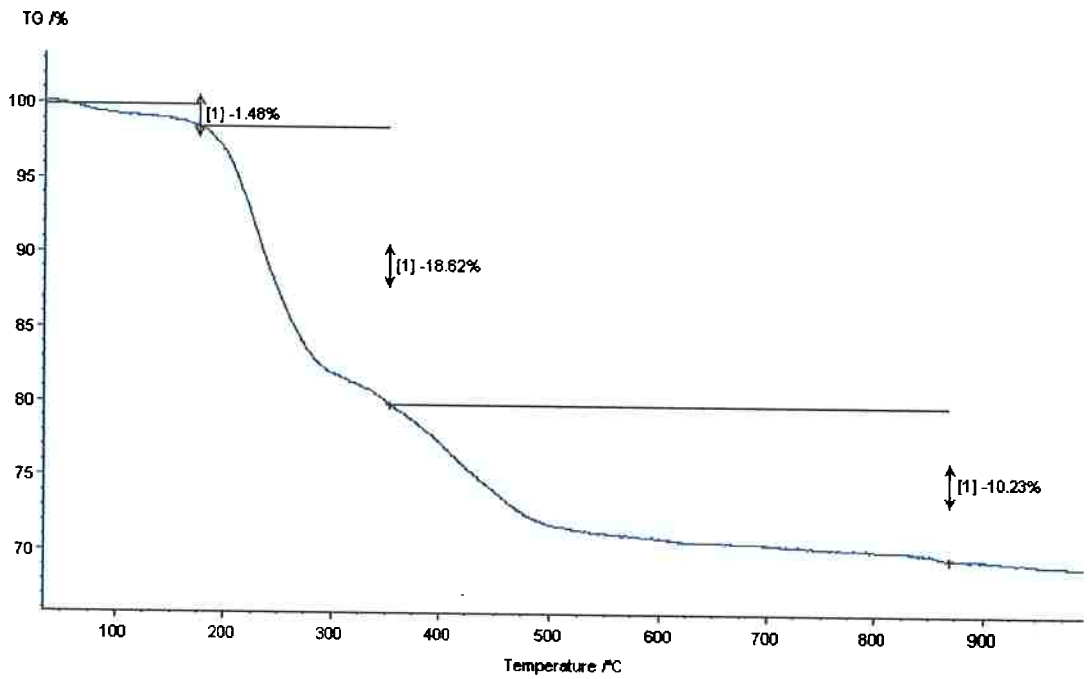
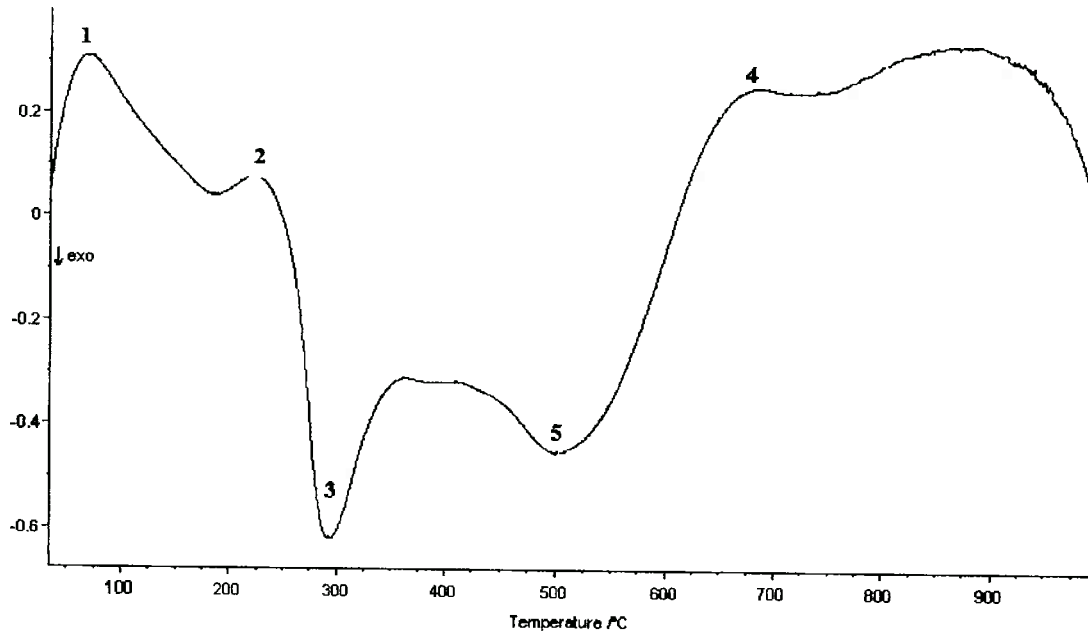


Figura 4.75 - Curvas DTA e TG da argila E tratada com sal Dodigen.

Yariv e Cross (2002) apontam como principais diferenças encontradas no comportamento térmico de argilas organofílicas comparadas às argilas naturais: a curva de TG das argilas organofílicas mostra menor perda de água livre, coordenada e adsorvida que a argila natural, bem como novos estágios de perda de massa devido à combustão da matéria orgânica, caracterizado(s) por pico(s) exotérmico(s) na curva DTA. Ainda, segundo Yariv e Cross (2002) as curvas de análises térmicas das argilas organofílicas geralmente apresentam três regiões principais.

- Região de secagem e desidratação, onde a água livre, combinada e/ou adsorvida é perdida, caracterizada por pico endotérmico na DTA, que ocorre no mesmo intervalo de temperatura na qual a argila natural é seca e desidratada, geralmente abaixo de 200 °C.
- Região de pirólise da matéria orgânica, usualmente acima dos 200 °C, cujo efeito térmico mostrado pela curva DTA depende do tipo de gás de purga e das características dos orgânicos presentes na argila organofílica. Em atmosfera inerte usualmente apenas picos endotérmicos são mostrados nas curvas DTAs, devido à volatilização e/ou decomposição durante a pirólise.
- A terceira região mostra a desidroxilação da estrutura, a qual é caracterizada por pico endotérmico na curva DTA, ao qual usualmente seguem-se picos exotérmicos, devido às etapas de incineração do material carbonoso residual formado no estágio prévio da pirólise dos orgânicos (Yariv, 2004).

Ainda, a perda de massa total da argila organofílica é maior, refletindo a inserção do sal quaternário de amônio na estrutura da argila.

Nota-se que as curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) das argilas organofílicas estudadas (Figuras 4.66 a 4.75) são similares e típicas de argilas organofílicas. Podem-se observar nas curvas DTA picos endotérmicos alargados entre 50 – 160 °C característicos da perda de água livre, coordenada e/ou adsorvida (pico 1) e picos endotérmicos em aproximadamente 250 °C referentes possivelmente à fase inicial de combustão da matéria orgânica presente na argila (pico 2). A presença de picos exotérmicos entre 290 – 340 °C (pico 3) pode ser conferida à decomposição do sal quaternário de amônio. Ainda, a perda de hidroxilas estruturais das argilas organofílicas é identificada por picos endotérmicos (neste equipamento, por convenção, o pico exotérmico é para baixo)

entre 400 – 700 °C, presentes em todas as argilas (pico 4). Finalmente, os picos exotérmicos 430 – 710 °C podem ser atribuídos à decomposição de resíduo carbonoso resultante da queima anterior da parte orgânica (pico 5). Os picos existentes em temperaturas superiores a 800 °C não foram considerados devido à queda da linha de base de DTA ocorrida durante o ensaio [DWECK; BÜCHLER; CARTLEDGE, 2001]. Convém observar que a perda de matéria orgânica é atribuída a mais de um pico, sugerindo que provavelmente as cadeias dos sais quaternários de amônio se distribuíram em mais de uma posição preferencial no interior da estrutura dos argilominerais. A **Tabela 4.12** apresenta as temperaturas das principais transições para as argilas organofílicas.

**Tabela 4.12.** Temperaturas das principais transições das análises térmicas diferenciais das argilas organofílicas A a E.

Argila	Pico 1 (°C)	Pico 2 (°C)	Pico 3 (°C)	Pico 4 (°C)	Pico 5 (°C)	
CTAC 50	A	51,5 e 160	244	320	485	664
	B	75,4 e 158	254	300	697	727
	C	56,3	241	321	415	523
	D	55,8	235	311	415	522
	E	103,3	255	296	422	710
Dodigen	A	40,5	236	310	421,5	NC
	B	54,1	215	339	470	432
	C	70	240	302	410	NC
	D	75	235	290	423	NC
	E	69	225	292	685	500

Verificam-se três perdas de massa nas curvas termogravimétricas das argilas tratadas com os sais quaternários de amônio. A primeira é atribuída à água livre, coordenada ou adsorvida, a segunda é atribuída à combustão da parte orgânica do sal quaternário e a terceira à perda das hidroxilas estruturais das argilas esmectíticas organofílicas. A **Tabela 4.13** apresenta os valores percentuais de massa perdida nos dois estágios de decomposição das argilas organofílicas.

**Tabela 4. 13.** Perdas de massa percentuais registradas a partir da curva termogravimétrica das argilas organofílicas A a E.

Argila	1ª perda (%)	2ª perda (%) *	3ª perda (%)	Total (%)	
CTAC 50	A	1,77	11,39	4,51	17,67
	B	2,68	17,75	8,20	28,63
	C	3,56	11,88	10,00	25,44
	D	3,94	10,78	7,44	22,16
	E	3,41	14,21	11,68	29,30
Dodigen	A	1,48	18,62	10,23	30,33
	B	1,41	15,67	8,98	26,06
	C	2,52	18,37	8,71	29,60
	D	1,57	18,41	8,29	28,27
	E	1,48	18,62	10,23	30,33

\* Possivelmente.

Observa-se que os valores de perda de massa variaram entre 22 % e 30%, o que indica (calculando-se as perdas de massa das argilas de partida e as quantidades de sal adicionadas) uma retenção superior a 70% dos cátions orgânicos na preparação das argilas organofílicas. Caso a lavagem à qual foram submetidas às argilas durante o processamento tivesse retirado de forma expressiva a matéria orgânica os valores obtidos de perda de massa seriam substancialmente menores, isto é, próximos aos das argilas de partida. Este é um indicativo de que os sais quaternários de amônio foram intercalados entre as camadas dos argilominerais.



#### 4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo Neaman et. al. (2003), uma argila lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço:

- A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), no caso das esmectitas de espessura de 10 Å e de diâmetro entre 1 e 2 µm.
- A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares.
- A terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides. Os aglomerados se organizam em “cachos” (clusters).

Para cada tipo de unidade estrutural existe um tipo correspondente de porosidade. De acordo com Teixeira (2001), existem os microporos correspondentes ao empilhamento das camadas elementares, com diâmetro de até 20 Å. Há também, os mesoporos (20 a 400Å), correspondentes aos poros intertactóides, causados pelo arranjo das partículas dos tactóides. E finalmente os macroporos (>500 Å), poros interaglomerados que podem existir nos “cachos”, correspondentes aos espaços vazios deixados pelos aglomerados.

As Figuras 4.76 a 4.80 mostram as microscopias eletrônicas de varredura das argilas A a E no estado natural.



**Figura 4.76** - Microscopia eletrônica de varredura da argila A, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.77** - Microscopia eletrônica de varredura da argila B, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.78** - Microscopia eletrônica de varredura da argila C, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.79** - Microscopia eletrônica de varredura da argila D, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.80** - Microscopia eletrônica de varredura da argila E, no estado natural, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).

As micrografias das bentonitas no estado natural observadas em escala de 100  $\mu\text{m}$  mostram que todas são formadas por aglomerados de formas e tamanhos bastante variados. Os menores aglomerados apresentaram diâmetros a partir de 2  $\mu\text{m}$ , observados para todas as argilas, enquanto que os maiores aglomerados apresentaram diâmetros de 80  $\mu\text{m}$  (para a argila A), 60  $\mu\text{m}$  (para a argila B), 50  $\mu\text{m}$  (para a argila C), 90  $\mu\text{m}$  (para a argila D) e 100  $\mu\text{m}$  (para a argila E). Nota-se ainda uma variação no grau de compactação dos aglomerados conforme o tipo de argila: a argila E apresentou o maior grau de compactação, sugerindo que esta possui menor quantidade de macroporos, ou seja, maior densidade (fato verificado também na propriedade cerâmica da massa específica aparente, MEA). Nota-se ainda que, na argila C encontra-se mais finamente dividida, ou seja, apresenta grande quantidade de aglomerados pequenos.

Tomando-se as microscopias das argilas naturais em escala de 2  $\mu\text{m}$ , observa-se a ocorrência de partículas com formato lamelar (individuais ou empilhadas), com formas e tamanhos variáveis (de 100 nm a 1  $\mu\text{m}$ ). As argilas apresentam morfologia semelhante onde na superfície das lamelas pode se observar a presença de pequenas partículas com morfologia diferente, sugerindo a presença de impurezas no material, possivelmente quartzo, feldspato. A morfologia da argila A (Figura 4.76) destaca-se das demais. Nesta pode ser observada a predominância de agregados minerais, provavelmente de quartzo, com dimensões entre 4 – 5  $\mu\text{m}$ , cuja superfície apresenta-se corroída, provavelmente devido ao ambiente de formação. Sobre a grande superfície de quartzo observam-se as lamelas de argila com dimensões aproximadas entre 100 até 600 nm.

As Figuras 4.81 a 4.95 mostram as microscopias eletrônicas de varredura das argilas A a E organofílicas, tratadas com os sais CTAC 50, Dodigen e Praepagen.



**Figura 4.81** - Microscopia eletrônica de varredura da argila A após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente).



**Figura 4.82** - Microscopia eletrônica de varredura da argila B após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.83** - Microscopia eletrônica de varredura da argila C após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.84** - Microscopia eletrônica de varredura da argila D após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.85** - Microscopia eletrônica de varredura da argila E após tratamento com CTAC 50, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.86** - Microscopia eletrônica de varredura da argila A após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.87** - Microscopia eletrônica de varredura da argila B após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.88** - Microscopia eletrônica de varredura da argila C após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.89** - Microscopia eletrônica de varredura da argila D após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.90** - Microscopia eletrônica de varredura da argila E após tratamento com Dodigen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.91** - Microscopia eletrônica de varredura da argila A após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



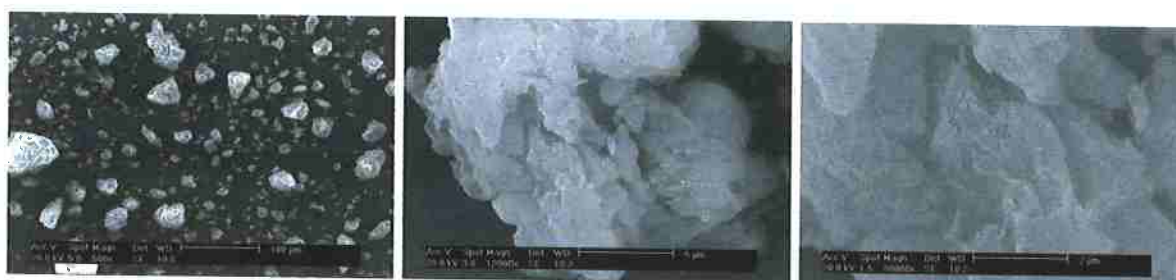
**Figura 4.92** - Microscopia eletrônica de varredura da argila B após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2 µm, respectivamente).



**Figura 4.93** - Microscopia eletrônica de varredura da argila C após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente).



**Figura 4.94** - Microscopia eletrônica de varredura da argila D após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente).



**Figura 4.95** - Microscopia eletrônica de varredura da argila E após tratamento com Praepagen, com aumentos de 500, 12000 e 30000 vezes (escalas de 100, 5 e 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente).

Através da análise comparativa das micrografias em escala de 100  $\mu\text{m}$  das argilas organofílicas com as argilas no estado natural, observa-se que aquelas tratadas com os três sais quaternários de amônio apresentam uma diminuição no tamanho dos aglomerados, ou seja, os grãos encontram-se mais dispersos,

possivelmente devido à inclusão do sal entre as lamelas das argilas, porém as partículas continuam apresentando uma morfologia irregular com variações nas formas e tamanho dos grãos. De um modo geral, não são observadas grandes alterações na morfologia das partículas com a inserção do sal quaternário de amônio na estrutura da argila.

As micrografias das argilas organofílicas em escala de 2  $\mu\text{m}$ , mostram que as lamelas, aparentemente sobrepostas umas as outras, continuam apresentando formas irregulares, nota-se, porém, o aparecimento de pequenas lamelas, bem como, um aumento na quantidade de microporos resultante de um pequeno distanciamento entre as lamelas da argila, sugerindo possíveis delaminações entre as camadas das esmectitas. De um modo geral, não foram observadas diferenças significativas na morfologia das argilas tratadas em relação à original, nem entre os diferentes tipos de sal quaternário de amônio utilizado.

#### 4.10. Propriedades Cerâmicas

Os corpos de prova moldados por prensagem de massas semi-secas a 200  $\text{kgf/cm}^2$  de pressão com dimensões aproximadas de 60 mm x 20 mm x 5 mm e tratados em 110 °C, 500 °C e 950 °C são mostrados na Figura 4.96.



**Figura 4.96** - Corpos de prova das argilas A a E, secos a 110 °C e queimados a 500 e 950 °C.



Não são observadas alterações na forma externa dos corpos de prova, tais como, trincas ou empenamentos devido a retrações elevadas, nem tampouco formação de bolhas decorrente da liberação de gases durante a queima. Notam-se apenas alterações graduais nas cores dos mesmos com o aumento da temperatura de queima.

Na Tabela 4.14 são apresentadas as Retrações Lineares de Queima, Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica Aparente das argilas estudadas e, também, na Tabela 4.14 são apresentados os resultados de Tensão de Ruptura à Flexão nas temperaturas de tratamento de 110 °C, 500 °C e 950 °C das argilas avaliadas.

**Tabela 4.14-** Resultados Propriedades Cerâmicas das argilas queimadas a 950 °C

Argila	Retração Linear (%)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Massa Específica Aparente	Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)
A	1,98	34,8	43,8	1,2	8,47
B	1,28	39,3	47,6	1,2	5,84
C	1,47	29,2	40,7	1,4	9,80
D	1,61	24,6	36,7	1,5	12,84
E	3,67	12,3	22,3	1,8	6,12

A análise da tabela 4.14 mostra que a argila E apresentou um comportamento cerâmico diferente das demais, com exceção da tensão de ruptura à flexão, a qual permaneceu dentro da média. Para a argila E foi também observado o maior valor de retração linear e os menores valores para absorção de água e porosidade aparente. Ainda, a maior massa específica aparente encontrada para a argila E indica que esta é a mais densa dentre as argilas estudadas.

**Tabela 4.15-** Resultados da TRF (MPa) para as argilas em diferentes temperaturas.

Argila	110 °C	500 °C	950 °C
A	1,68	3,65	8,47
B	2,07	2,56	5,84
C	3,32	4,58	9,80
D	3,95	3,43	12,84
E	2,02	2,07	6,12

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os estudos realizados por Souza Santos (1975) que analisou cerca de 60 argilas provenientes do Estado de São Paulo, prevendo seus possíveis usos industriais.

Para as argilas queimadas até 950 °C são apresentados os seguintes resultados: os valores para a absorção de água variam de 12,3% (para a argila E) a 39,3% (para a argila B), os valores da massa específica aparente das argilas variam de 1,2 g/cm<sup>3</sup> (para as argilas A e B) a 1,8 g/cm<sup>3</sup> (para a argila C). No caso da porosidade aparente a variação é de 22,3% (para a argila E) a 47,6% (para a argila B) e, finalmente, a tensão de ruptura à flexão (a 950 °C) variou de 5,84 MPa (para a argila B) a 12,84 MPa (para a argila E).

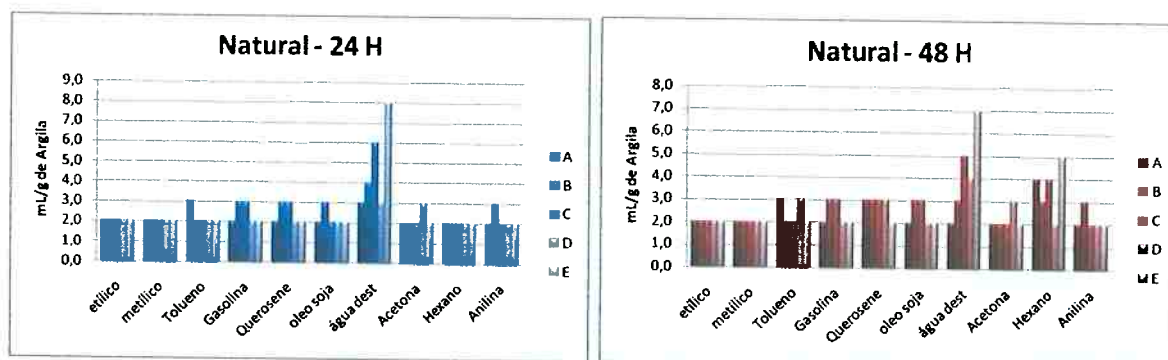
A comparação dos resultados obtidos com as especificações para Cerâmica Vermelha, segundo Souza Santos (1989) para uso em ensaios cerâmicos preliminares, após queima a 950 °C, verifica-se que:

- Com relação à Absorção de Água, apenas as argilas D e E satisfazem à especificação, que exige valor inferior a 25%.
- Com relação à Massa Específica Aparente, apenas a argila E atende à especificação que é de, no mínimo, 1,7 g/cm<sup>3</sup>.
- Com relação à Porosidade Aparente, apenas a argila E satisfaz a especificação que deve apresentar um valor máximo de 35%.
- Com relação à Tensão de Ruptura à Flexão, apenas a argila B não atende à especificação que deverá ser no mínimo de 60 Kgf/cm<sup>2</sup> ou 5,88 MPA.

Esses valores foram incluídos unicamente para comparação, dado, que de nosso conhecimento, não há na literatura a indicação de esse tipo de medidas em bentonitas brasileiras.

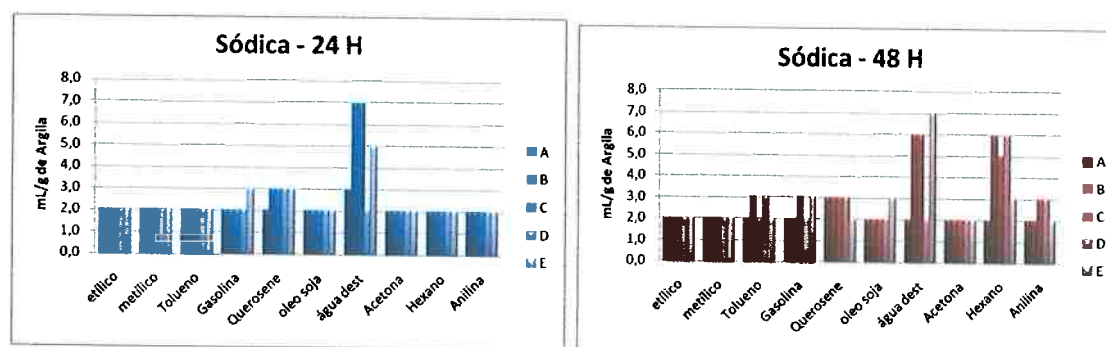
#### **4.11. Inchamento de Foster**

Os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para as argilas A a E, separadas por tipo de tratamento da argila, estão apresentados nas Figuras 4.97 a 4.101. O grau de inchamento foi utilizado para avaliar a afinidade que a argila organofílica apresenta por compostos orgânicos e os valores são apresentados em mL/g de argila.



**Figura 4.97** - Inchamento de Foster para as argilas A a E no estado natural após 24 e 48 horas.

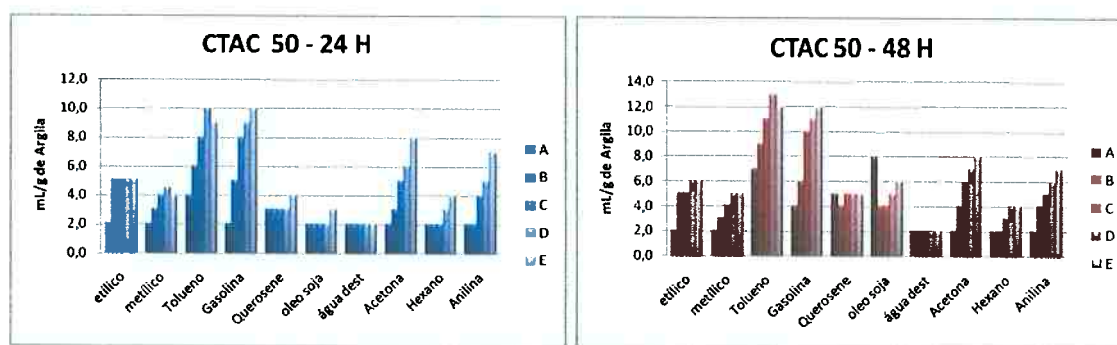
A Figura 4.97 apresenta o grau de inchamento de Foster das argilas A a E naturais, em diversos solventes. Conforme esperado, nota-se que as argilas naturais não apresentam inchamento em solventes orgânicos. As argilas A, B e D apresentaram baixo inchamento em água destilada, enquanto que as argilas C e E apresentaram inchamento médio em água destilada, sendo que a argila E apresentou o melhor resultado, confirmando a alta qualidade da argila E, confirmando os resultados obtidos por análise química, difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Observa-se ainda que não ocorreram variações significativas no inchamento das argilas naturais em água destilada após agitação manual, a pequena redução no inchamento após 48 horas (mediante agitação) pode ser explicada pela presença de certa quantidade de argila que permaneceu em suspensão.



**Figura 4.98** - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com carbonato de sódio após 24 e 48 horas.

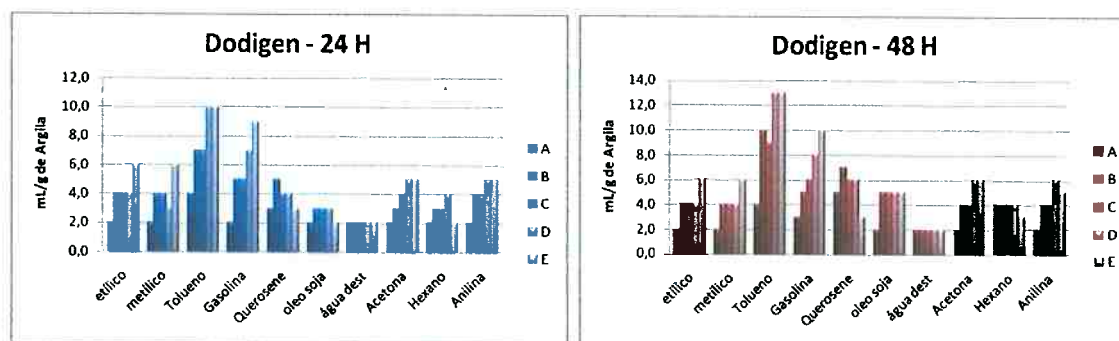
Pode-se verificar que as argilas tratadas com carbonato de sódio (Figura 4.98) apresentaram comportamento semelhante ao das argilas naturais quanto à

ausência de inchamento em solventes orgânicos. As argilas B e C apresentaram inchamento médio em água após 24 horas e a argila E apresentou inchamento médio em água após 48 horas (após agitação), assim como as argilas B e C. Para todas as argilas foi observada certa quantidade de material em suspensão na água destilada após agitação.



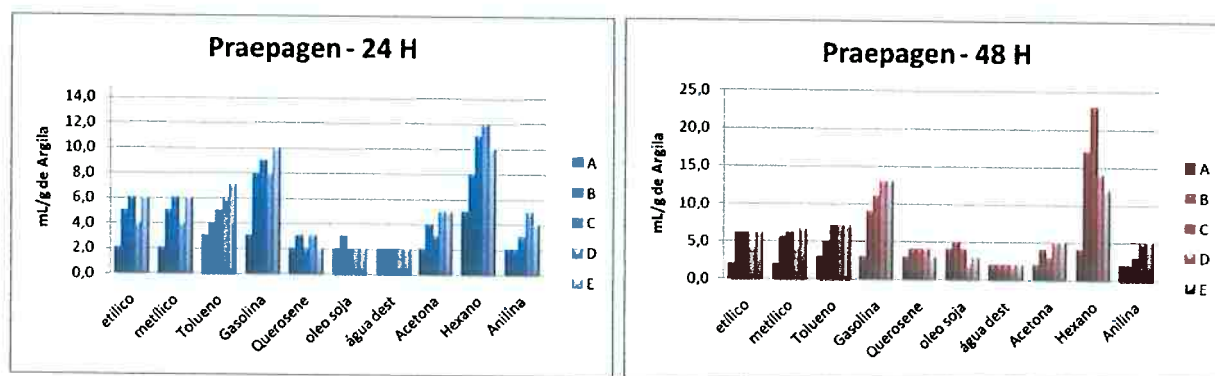
**Figura 4.99** - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com CTAC 50 após 24 e 48 horas.

A Figura 4.99 mostra que, de um modo geral, as argilas tratadas com o sal CTAC 50 apresentaram algum inchamento, exceto a argila A que não apresentou inchamento em nenhum solvente. Observa-se ainda que os maiores inchamentos ocorreram com os solventes tolueno e gasolina, sendo que as argilas D e E apresentaram o maior grau de inchamento nesses solventes. A argila E apresentou inchamento médio em acetona e em anilina. Em alguns casos houve aumento no inchamento após a agitação. Nota-se também que em óleo de soja, após agitação, a argila A apresentou o maior inchamento quando comparada com as demais argilas.



**Figura 4.100** - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com Dodigen após 24 e 48 horas.

Comparando-se os resultados dos inchamentos das argilas tratadas com o sal Dodigen (**Figura 4.100**), nota-se que a argila A apresentou os menores inchamentos enquanto que a argila E apresentou maiores valores de inchamento comparados às demais argilas. Observa-se ainda que os solventes tolueno e gasolina apresentaram maior compatibilidade com as argilas, principalmente no caso das argilas D e E com inchamentos superiores a 12 mL/g de argila, após 48 horas.

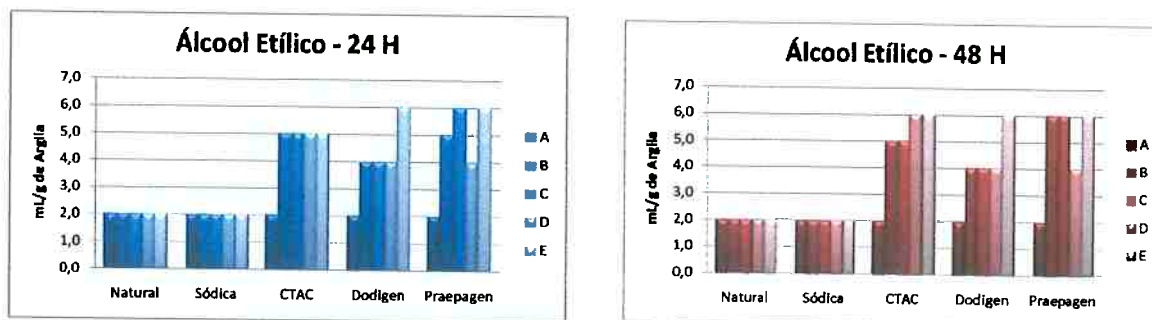


**Figura 4.101** - Inchamento de Foster para as argilas A a E tratadas com Praepagen após 24 e 48 horas.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.101, nota-se que dentre as argilas tratadas com o sal Praepagen, apenas a argila A não apresentou inchamento. As demais argilas, exceto a argila A, apresentaram baixo inchamento em álcool metílico, etílico e em tolueno; inchamento médio em gasolina e alto inchamento em hexano, chegando a atingir 23 mL/g de argila para a argila C.

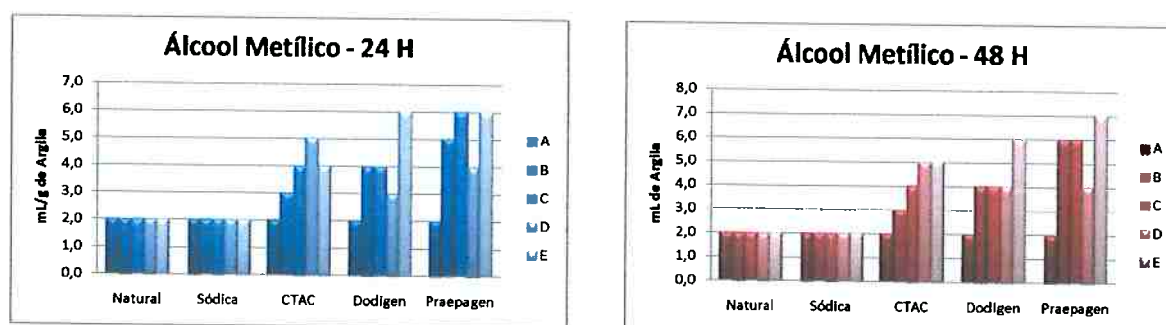
Conforme esperado, nenhuma das argilas organofílicas apresentaram inchamento em água.

As Figuras 4.102 a 4.111 mostram os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para as argilas naturais e tratadas, separadas por solvente.



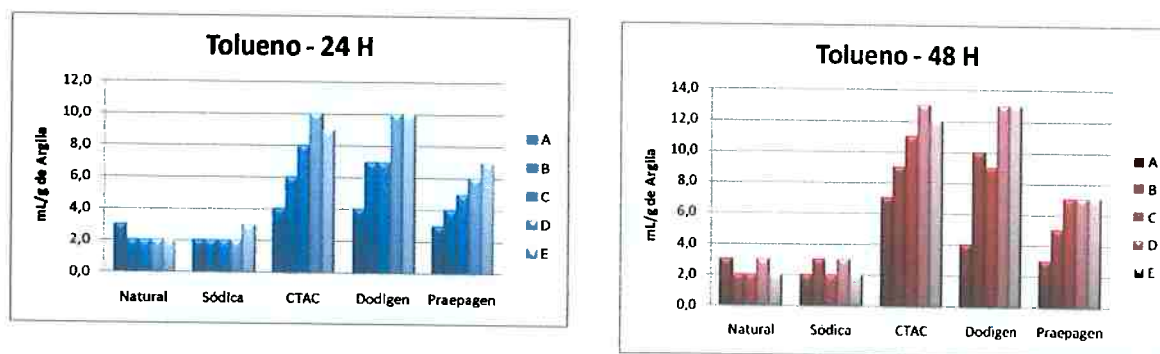
**Figura 4.102** - Inchamento de Foster em álcool etílico para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Observa-se a partir da Figura 4.102 que as argilas naturais e sódicas e ainda as argilas A, tratadas com os sais quaternários de amônio, não apresentaram inchamento em álcool etílico. As argilas B a E tratadas com CTAC 50 apresentaram inchamento baixo em álcool etílico. Nota-se também que a argila E, tratada com o sal Dodigen, apresentou inchamento alto em álcool etílico. De um modo geral as argilas tratadas com Praepagen apresentaram os melhores inchamentos em álcool etílico.



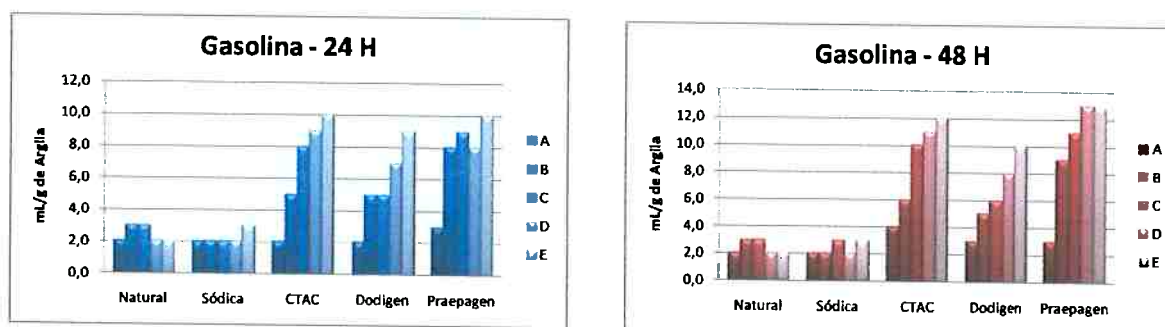
**Figura 4.103** - Inchamento de Foster em álcool metílico para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Nota-se que o comportamento das argilas organofílicas em álcool metílico (Figura 4.103) foi semelhante ao comportamento em álcool etílico (Figura 4.102), com destaque para as argilas E com Dodigen e B, C e E com Praepagen. Isto pode ser justificado pela semelhança entre os dois solventes, os quais diferenciam apenas por um carbono a mais no caso do álcool etílico e que, por isso, apresentam comportamento semelhante quanto à inserção entre as camadas das argilas.



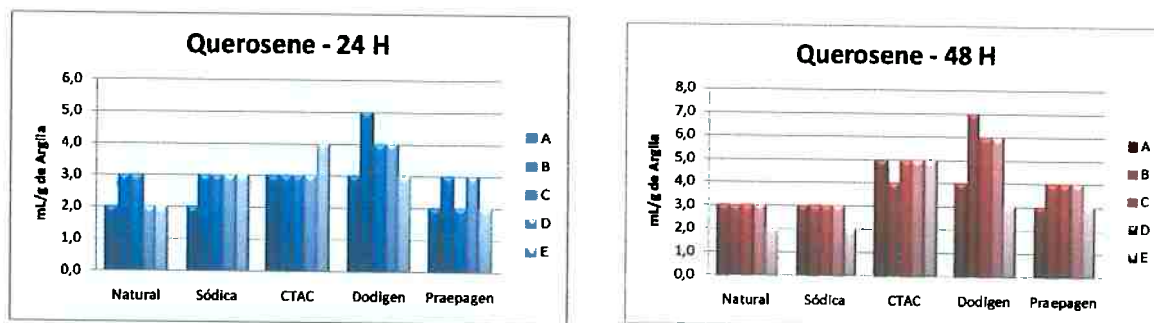
**Figura 4.104** - Inchamento de Foster em tolueno para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Observa-se pela análise da Figura 4.104 que as argilas organofílicas, principalmente aquelas tratadas com CTAC 50 e Dodigen, apresentaram, com exceção da argila A, altos inchamentos em tolueno e ainda que a agitação também contribuiu para um aumento no grau de inchamento.

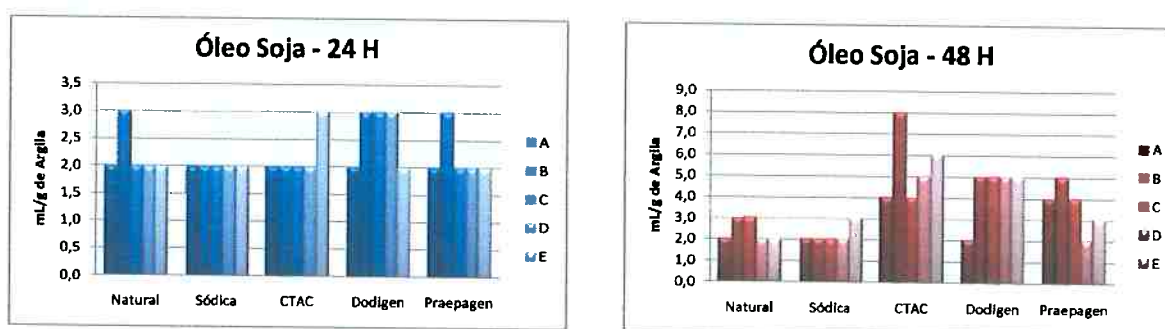


**Figura 4.105** - Inchamento de Foster em gasolina para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Observa-se que as argilas organofílicas tratadas com os três sais apresentam altos inchamentos em gasolina, exceto as argilas organofílicas A que não apresentaram inchamento em gasolina, independente do sal quaternário utilizado (**Figura 4.105**). Os maiores inchamentos foram obtidos para as argilas C, D e E tratadas com CTAC, Dodigen e Praepagen. Nota-se ainda que a argila B apresentou alto inchamento apenas quando tratada com o sal Praepagen. A agitação colaborou para um aumento no inchamento das argilas.

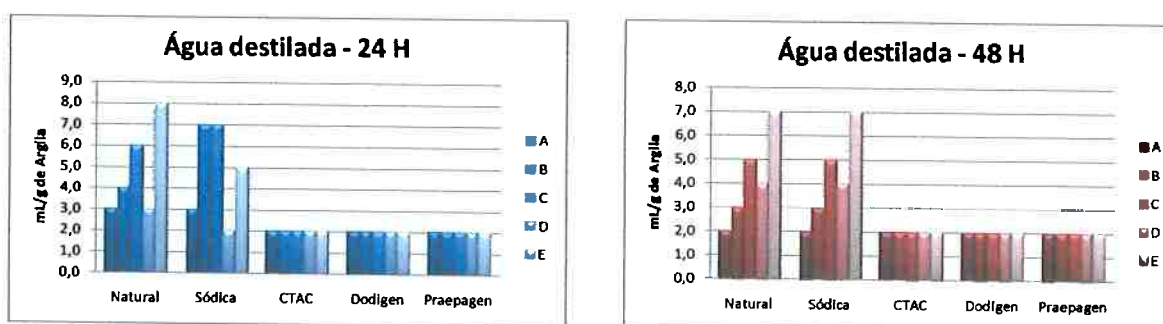


**Figura 4.106** - Inchamento de Foster em querosene para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.



**Figura 4.107** - Inchamento de Foster em óleo de soja para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

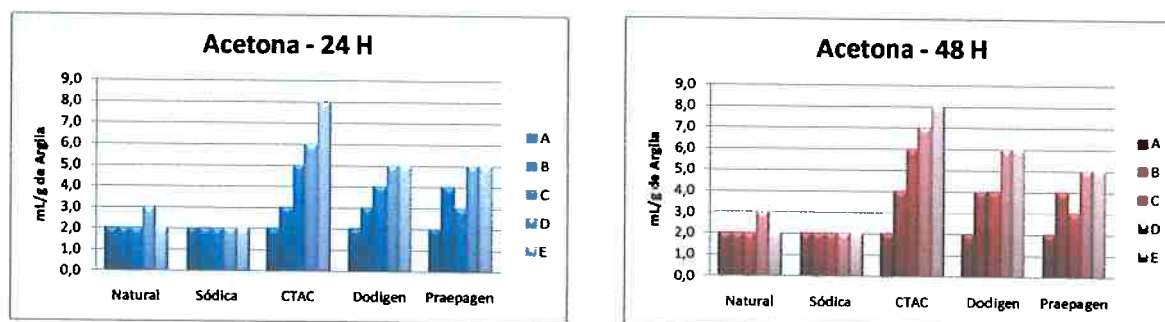
Tanto em querosene (**Figura 4.106**) quanto em óleo de soja (**Figura 4.107**) nota-se que as argilas apresentaram os menores inchamentos dentre os solventes analisados, indicando sua baixa afinidade por tais solventes. Observa-se que, após agitação, as argilas organofílicas apresentaram um aumento médio de 3 mL/g no inchamento em querosene, enquanto que a argila B tratada com CTAC apresentou um aumento de 5 mL de inchamento em óleo de soja.



**Figura 4.108** - Inchamento de Foster em água destilada para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

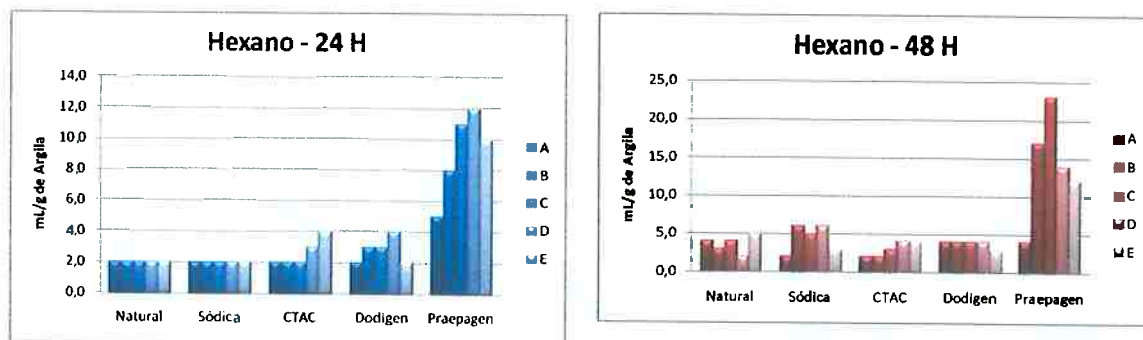


De um modo geral nota-se que as argilas naturais e sódicas apresentaram maior grau de afinidade em água destilada, comparadas com as argilas organofílicas (**Figura 4.108**), o que justifica e caracteriza o caráter hidrofílico das argilas naturais e sódicas. As argilas organofílicas não apresentaram inchamento em água destilada. No estado natural a argila E apresentou inchamento médio e as demais argilas naturais apresentaram pequeno inchamento em água destilada. Nota-se também as argilas tratadas com carbonato de sódio apresentaram inchamento superior quando comparadas as argilas naturais. Os melhores resultados foram obtidos para as argilas B e C (sem agitação) com inchamentos médios. A agitação elevou o grau de inchamento da argila sódica E, que passou a apresentar inchamento médio em água.



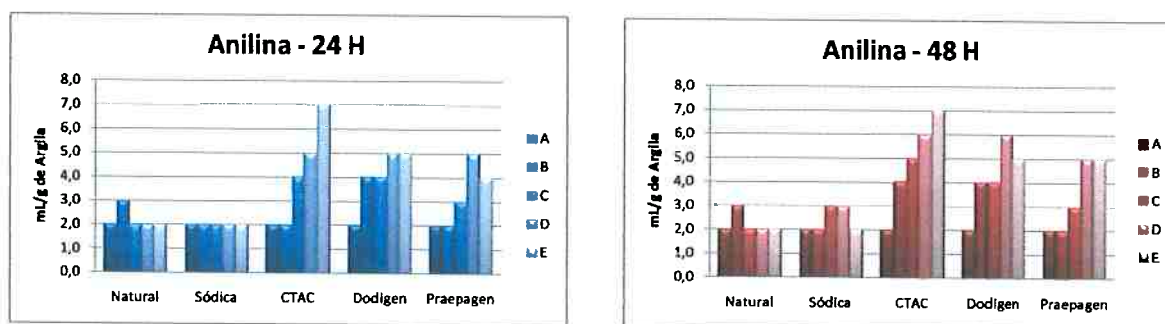
**Figura 4.109** - Inchamento de Foster em acetona para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Os melhores resultados de inchamento em acetona (**Figura 4.109**) foram obtidos para as argilas organofílicas tratadas com o sal CTAC 50, no qual as argilas D e E apresentaram inchamento médio e a argila C apresentou inchamento baixo. As argilas C, D e E tratadas com o sal Dodigen apresentaram inchamento baixo assim como as argilas B, C, D e E tratadas com o sal Praepagen. Observa-se ainda que a agitação elevou o grau de inchamento em 1 mL para determinadas argilas.



**Figura 4.110** - Inchamento de Foster em hexano para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Nota-se a alta afinidade das argilas organofílicas tratadas com o sal Praepagen em hexano, as quais se destacam por apresentar altos inchamentos, superiores a 10 mL/g de argila (**Figura 4.110**). As demais argilas organofílicas apresentaram inchamento baixo de até 4 mL/g de argila, sem agitação. Após agitação houve um aumento significativo no grau de inchamento para todas as argilas, os maiores aumentos foram obtidos novamente para as argilas organofílicas tratadas com o sal Praepagen, que atingiram valores superiores a 20 mL/g de argila.



**Figura 4.111** - Inchamento de Foster em anilina para as argilas naturais e modificadas, após 24 e 48 horas.

Verifica-se que as argilas organofílicas tratadas com o sal CTAC 50 apresentaram os maiores inchamentos em anilina comparada com as demais, sendo que a argila E apresentou alto inchamento, o maior dentre as argilas do grupo (**Figura 4.111**). As argilas tratadas com os sais Dodigen e Praepagen apresentaram baixos inchamentos, exceto a argila A que não apresentou inchamento em anilina. Na grande parte dos casos não foram observadas diferenças significativas no grau de inchamento das argilas após agitação.

Resumindo, gasolina e tolueno foram os solventes que proporcionaram os maiores inchamentos das argilas organofílicas para todos os sais quaternários utilizados. De um modo geral, a argila E se destacou por apresentar os maiores inchamentos para um mesmo grupo. Destaca-se ainda a elevada afinidade das argilas tratadas com Praepagen com hexano.

Deve-se ressaltar nos resultados obtidos que a agitação efetuada nos ensaios de Foster foi uma agitação manual leve, com velocidade muito inferior àquelas geralmente aplicadas na dispersão industrial de argilas organofílicas em solventes orgânicos.

#### 4.12. Ensaio de Adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção das argilas naturais, sódicas e organofílicas com os três sais, organizadas por tipo de argila, estão apresentados nas Figuras 4.112 a 4.116.

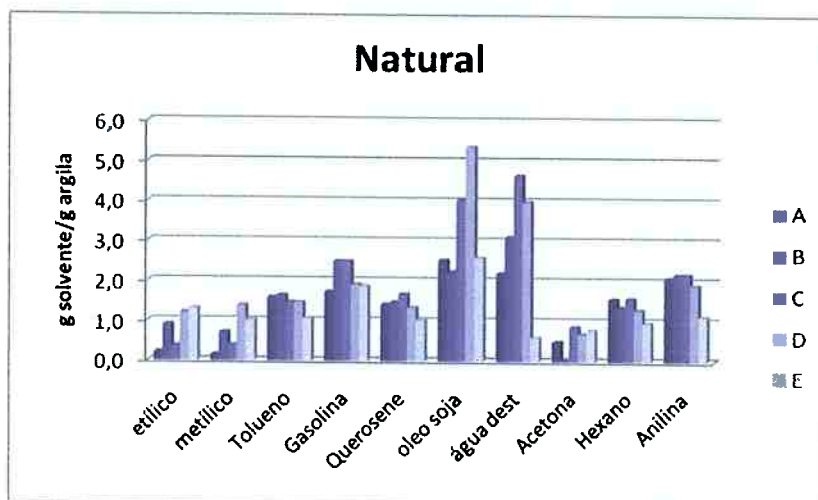


Figura 4.112 - Adsorção das argilas A a E no estado natural

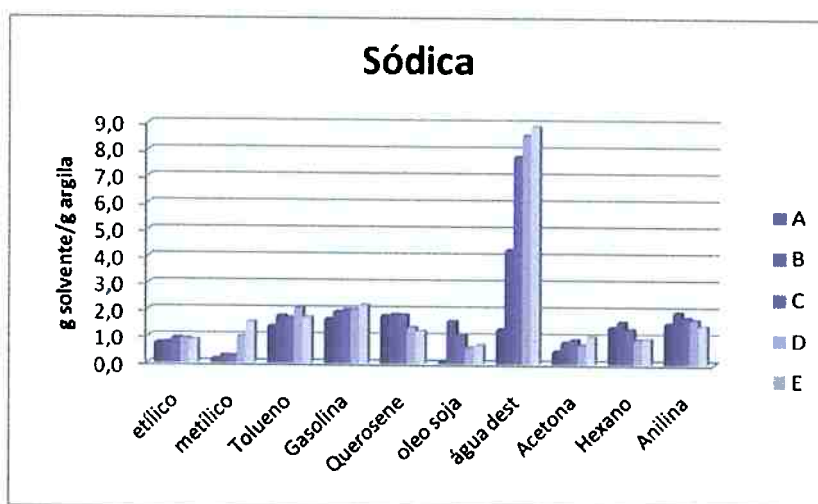
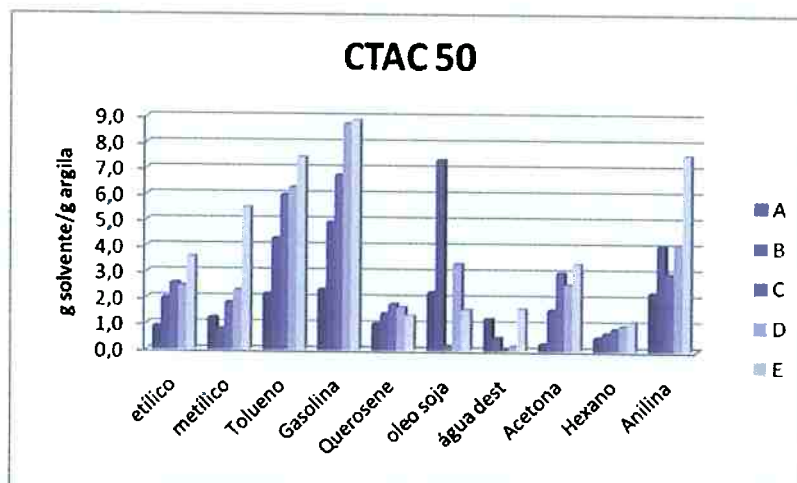
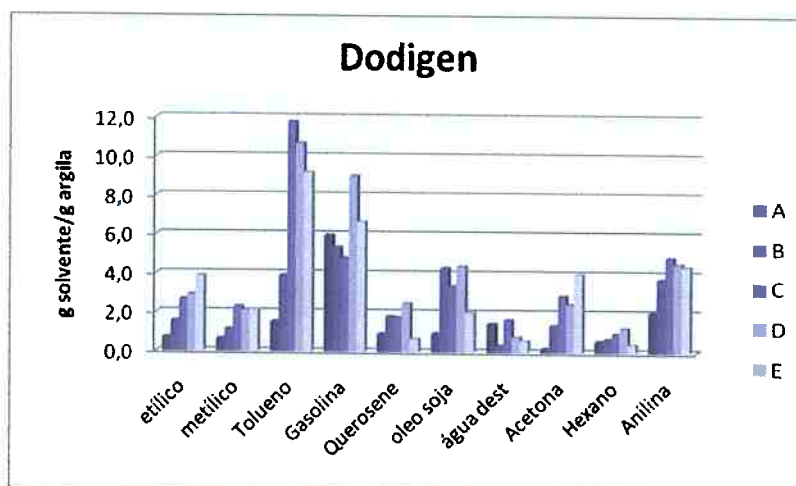


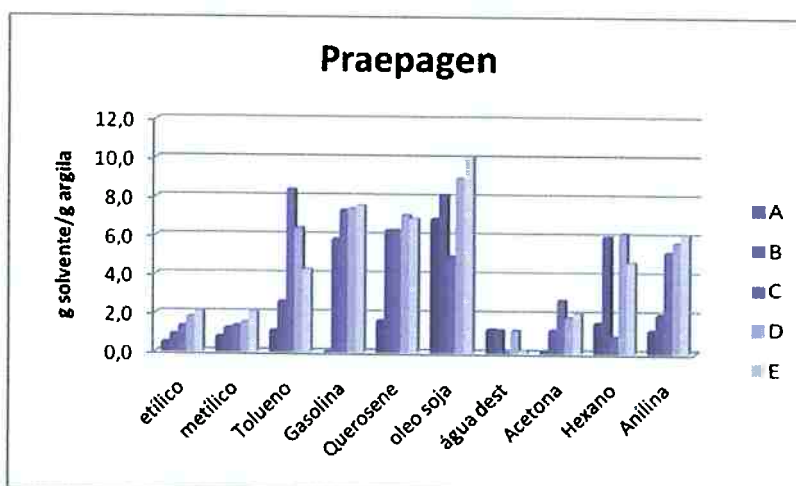
Figura 4.113 - Adsorção das argilas A a E após tratamento com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



**Figura 4.114** - Adsorção das argilas organofílicas A a E tratadas com sal CTAC 50



**Figura 4.115** - Adsorção das argilas organofílicas A a E tratadas com sal Dodigen



**Figura 4.116** - Adsorção das argilas organofílicas A a E tratadas com sal Praepagen

Na discussão destes resultados, serão considerados os seguintes parâmetros: argilas cujos valores de adsorção foram inferiores a 1g solvente/g de argila tomou-se como argila de baixa adsorção; de 1 – 3 g solvente/g de argila, como argilas com médio poder de adsorção; valores entre 4 – 5 g solvente/g de argila, como argilas alta adsorção e valores superiores ou iguais a 6 g solvente/g de argila, como argilas com muito alta capacidade de adsorção.

Dentre as argilas naturais, Figura 4.112, nota-se que as argilas C e D apresentaram alto poder de adsorção, com valor máximo obtido para a argila C (4,5 g solvente/g argila); as argilas A e B demonstraram médio poder de adsorção e a argila E apresentou baixa adsorção em água. Observa-se ainda que as argilas C e D (naturais) apresentaram alta adsorção em óleo de soja, enquanto que as demais argilas apresentaram médio poder de adsorção neste solvente. Algumas argilas naturais apresentaram pequena capacidade de adsorção nos demais solventes.

A análise dos resultados de adsorção para as argilas sódicas (Figura 4.113) mostra que houve boa adsorção apenas em água. Apenas a argila A pode ser considerada como baixa adsorção em água, a argila B apresentou média adsorção e as demais argilas apresentaram adsorções superiores a 7 g solvente/g de argila considerada como argilas de muito alta adsorção.

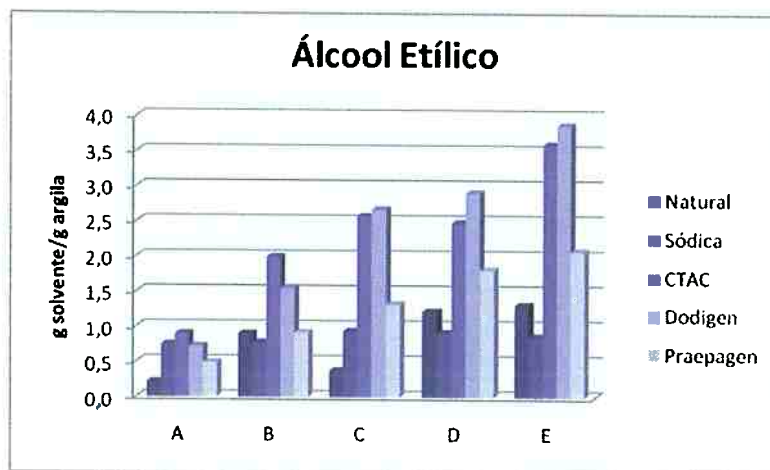
Nota-se que as maiores adsorções das argilas organofílicas tratadas com o sal CTAC 50 (Figura 4.114) ocorreram com os solventes tolueno e gasolina, atingindo valores superiores a 8 g solvente/g de argila. Observa-se ainda que a argila B apresentou adsorção muito alta em óleo de soja e que a argila E se destacou das demais na adsorção de anilina.

As argilas tratadas com o sal Dodigen (Figura 4.115) também apresentaram elevados valores de adsorção com os solventes tolueno e gasolina, sendo que as argilas C e D apresentaram valores superiores a 10 g solvente/g de argila, mostrando-se como ótimos adsorventes em tolueno. Altas adsorções também foram obtidas para algumas argilas em anilina e óleo de soja.

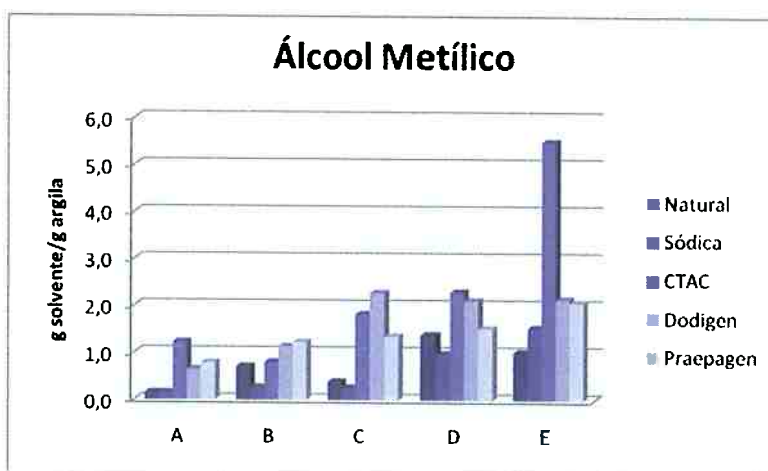
Dentre as argilas tratadas com o sal Praepagen (Figura 4.116), foram notadas adsorções muito altas para as argilas: C e D em tolueno; B, C e D em gasolina; B, C, D e E em querosene e A, B, D e E em óleo de soja (destaque para a argila E com adsorção de 10 g solvente/g de argila).

De um modo geral, não foram observadas adsorções elevadas para as argilas naturais e sódicas em solventes orgânicos, confirmando seu caráter hidrofílico.

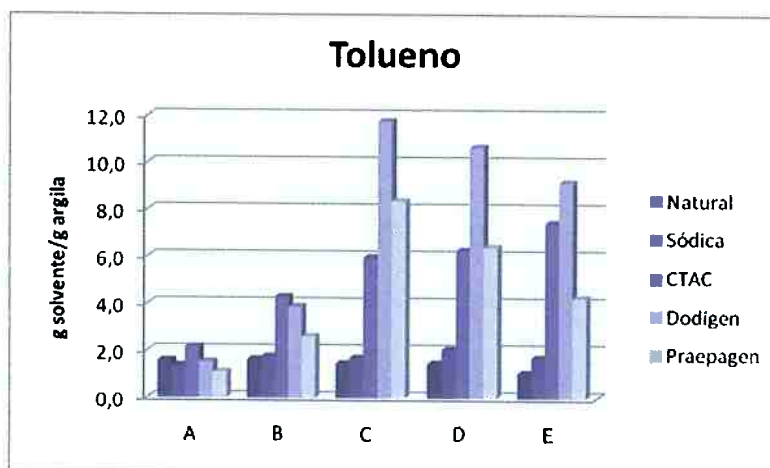
Os resultados dos ensaios de adsorção das argilas naturais, sódicas e organofílicas com os três sais estão apresentados, organizadas por tipo de solvente, estão representados nas Figuras 4.117 a 4.126.



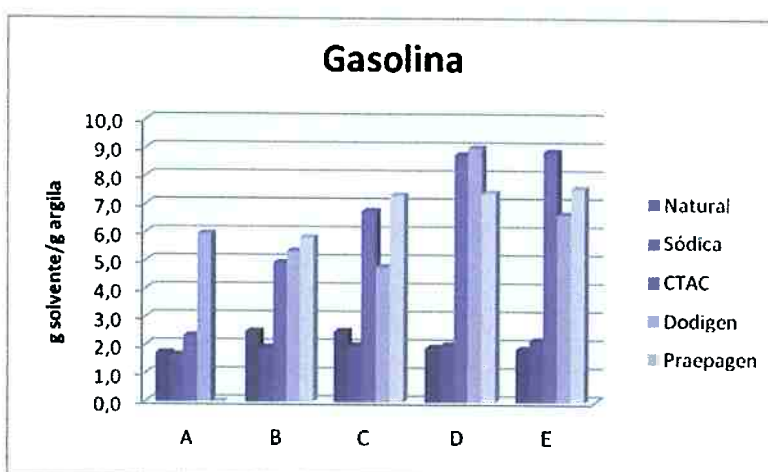
**Figura 4.117** - Adsorção em álcool etílico para as argilas naturais e modificadas



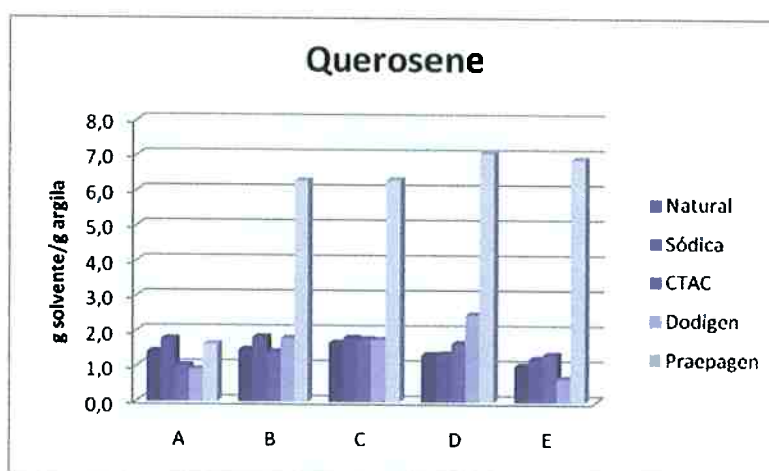
**Figura 4.118** - Adsorção em álcool metílico para as argilas naturais e modificadas



**Figura 4.119** - Adsorção em tolueno para as argilas naturais e modificadas

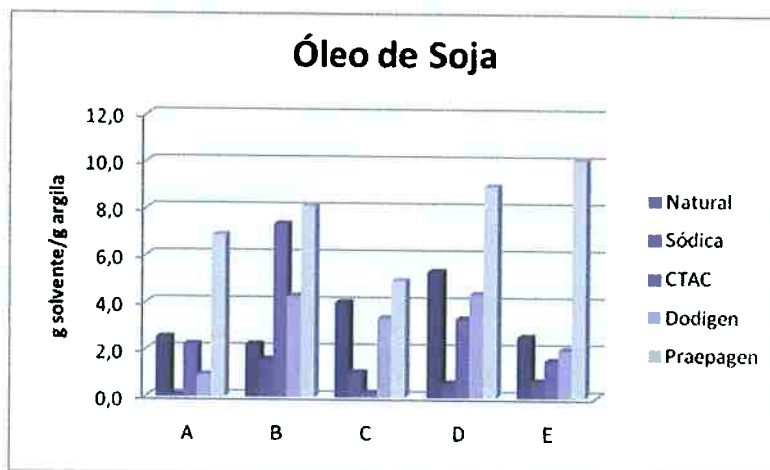


**Figura 4.120** - Adsorção em gasolina para as argilas naturais e modificadas

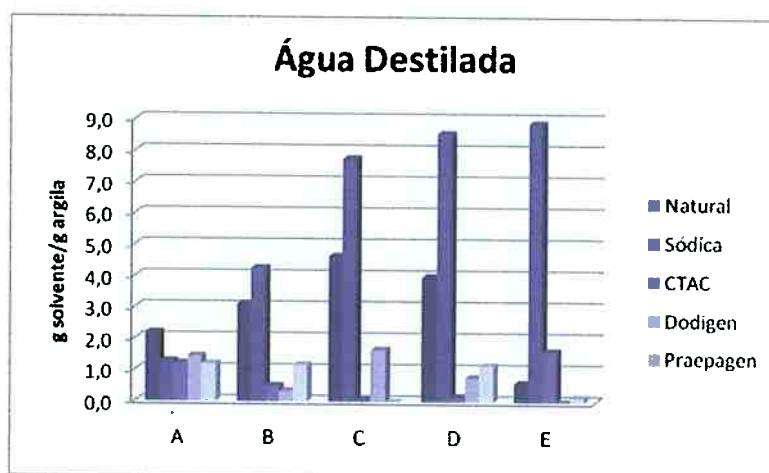


**Figura 4.121** - Adsorção em querosene para as argilas naturais e modificadas

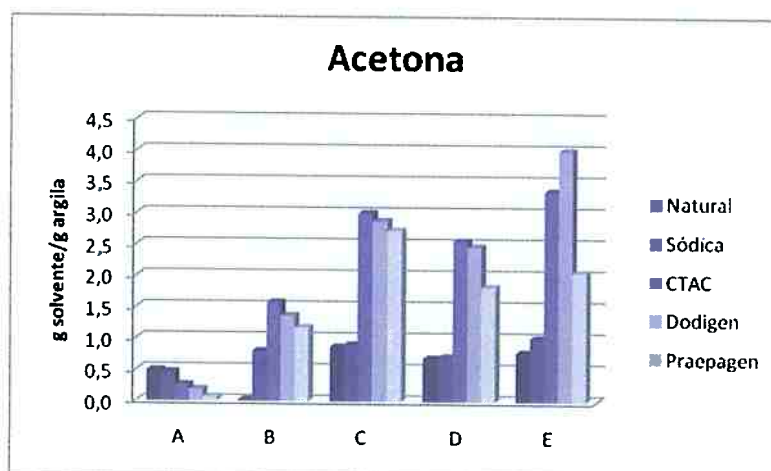




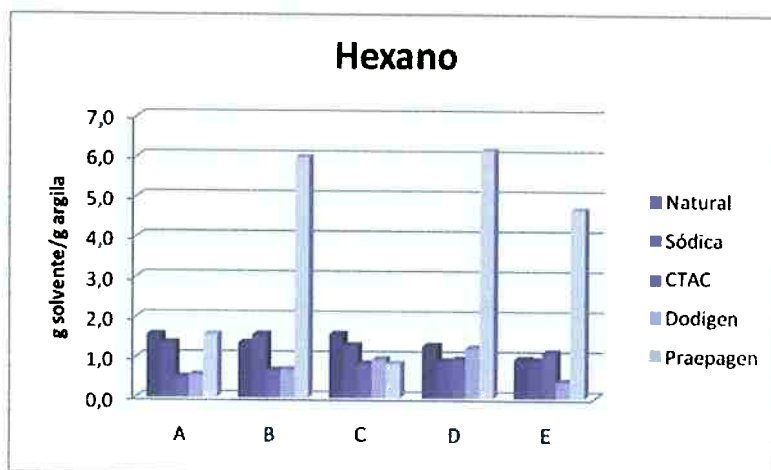
**Figura 4.122** - Adsorção em óleo de soja para as argilas naturais e modificadas



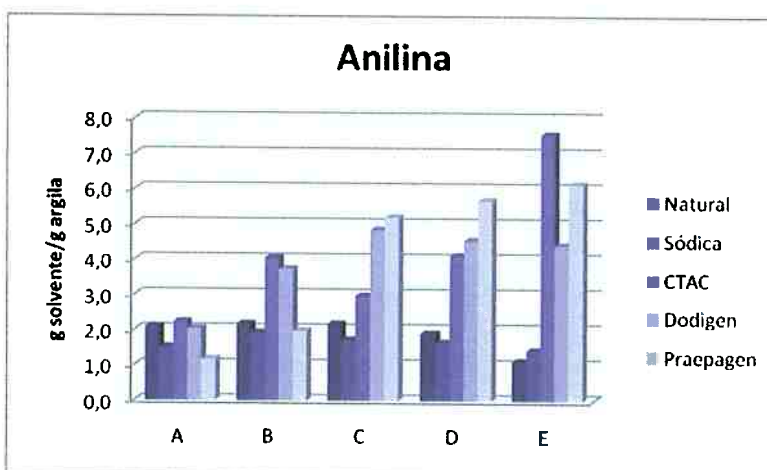
**Figura 4.123** - Adsorção em água destilada para as argilas naturais e modificadas



**Figura 4.124** - Adsorção em acetona para as argilas naturais e modificadas



**Figura 4.125** - Adsorção em hexano para as argilas naturais e modificadas



**Figura 4.126** - Adsorção em anilina para as argilas naturais e modificadas

Não foram observadas altas adsorções das argilas organofílicas quando testadas com os solventes, álcool etílico (Figura 4.117) e metílico (Figura 4.118), exceto para a argila E com CTAC onde se obteve adsorção superior a 5 g solvente/g de argila, em álcool metílico. Exceção também para as argilas E, as quais apresentaram altas adsorções em álcool etílico com valores superiores a 3 g solvente/ g de argila. Resumindo, embora não muito expressivos, os melhores resultados de adsorção em álcool (etílico e metílico) foram obtidos para as argilas organofílicas tratadas com o sal CTAC 50.

Os melhores resultados de adsorção foram obtidos para os solventes tolueno (Figura 4.119) e gasolina (Figura 4.120), com as argilas C, D e E, com destaque para a argila D tratada com o sal Dodigen nos dois solventes.

Das argilas testadas com querosene (Figura 4.121), os melhores resultados de adsorção foram observados para todas as argilas tratadas com o sal Praepagen, com destaque para a argila D (adsorção de 7 g solvente/g de argila). Resultados semelhantes foram encontrados para o solvente óleo de soja (Figura 4.122), que apresentou maior afinidade às argilas tratadas com o sal Praepagen.

Apenas as argilas sódicas (exceto a argila A) e algumas argilas naturais (B, C e D) apresentaram capacidade de adsorção em água (Figura 4.123), cuja variação para as sódicas foi observada na seguinte ordem:  $E > D > C > B$ .

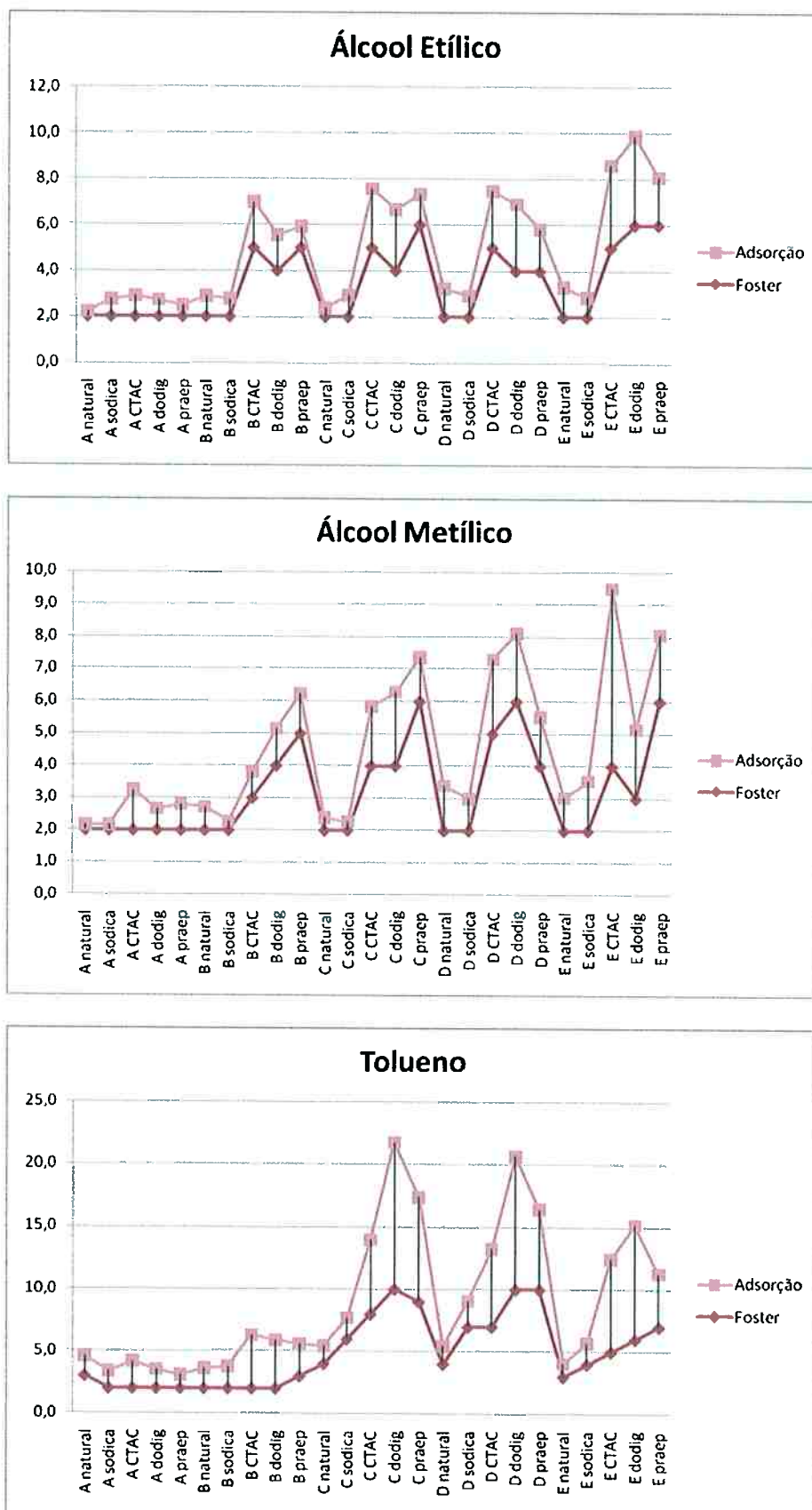
Nota-se pouca afinidade das argilas organofílicas em acetona (Figura 4.124), dada sua baixa capacidade de adsorção, onde apenas as argilas E com CTAC e com Dodigen apresentaram alta adsorção (entre 3 e 4 g solvente/g de argila), nas demais argilas foram observadas baixas adsorções em acetona.

Verifica-se que o solvente hexano (Figura 4.125) apresentou maior afinidade por argilas tratadas com o sal Praepagen, com exceção da argila A que apresentou baixa adsorção em hexano.

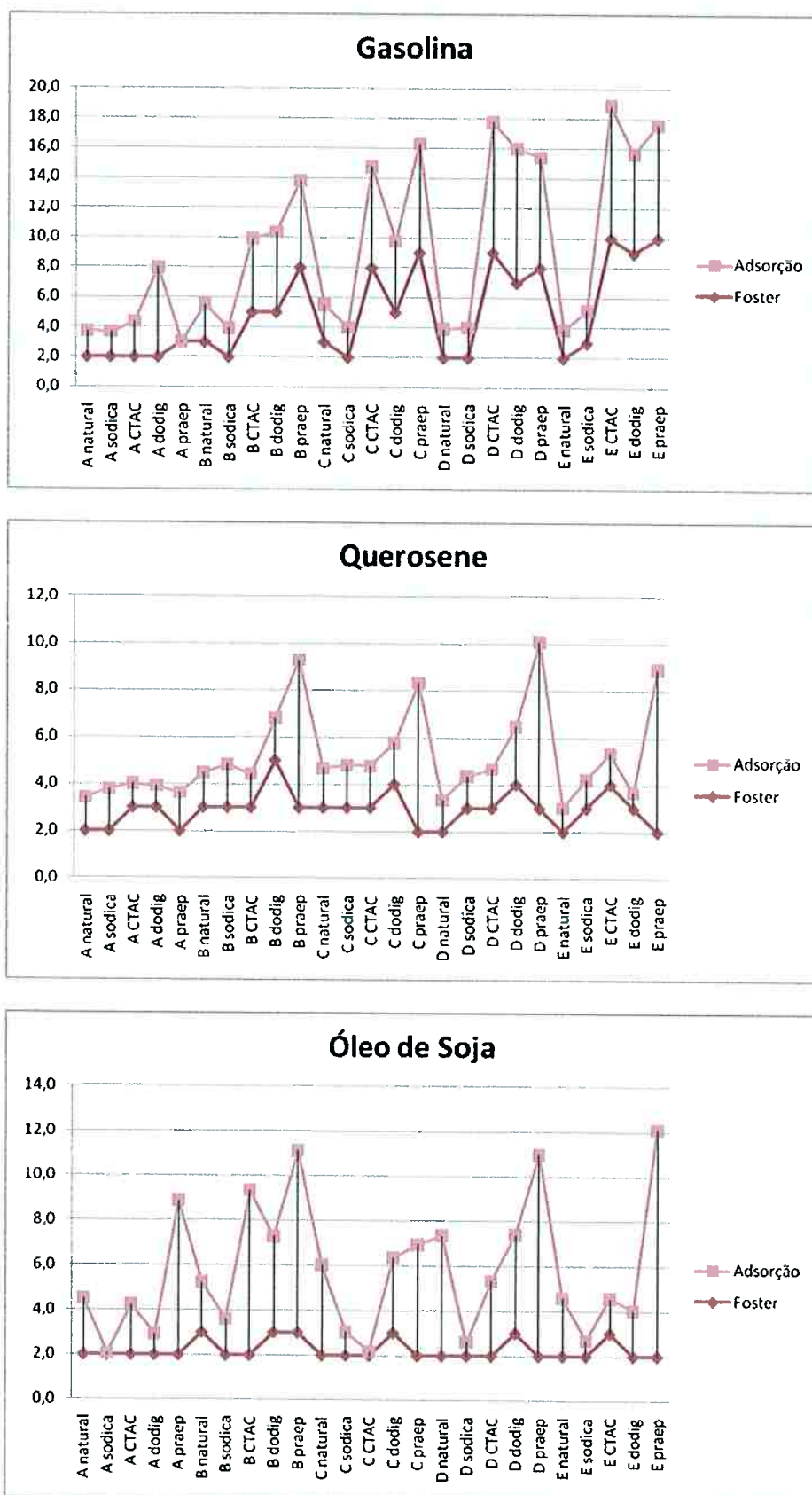
Os melhores resultados obtidos para o ensaio de adsorção das argilas em anilina foi observado para a argila E tratada com o sal CTAC, a qual apresentou capacidade de adsorção bastante elevada. Altas capacidades de adsorção foram encontradas nas argilas D organofílicas tratadas com os três sais e nas argilas C tratadas com Dodigen e Praepagen. A argila A revelou baixa capacidade de adsorção em anilina.

Resumindo, os sais que apresentaram afinidade pelo maior número de solventes foram, em ordem decrescente, Praepagen, Dodigen e CTAC e os solventes que apresentaram os melhores resultados nos ensaios de adsorção foram tolueno, gasolina e óleo de soja.

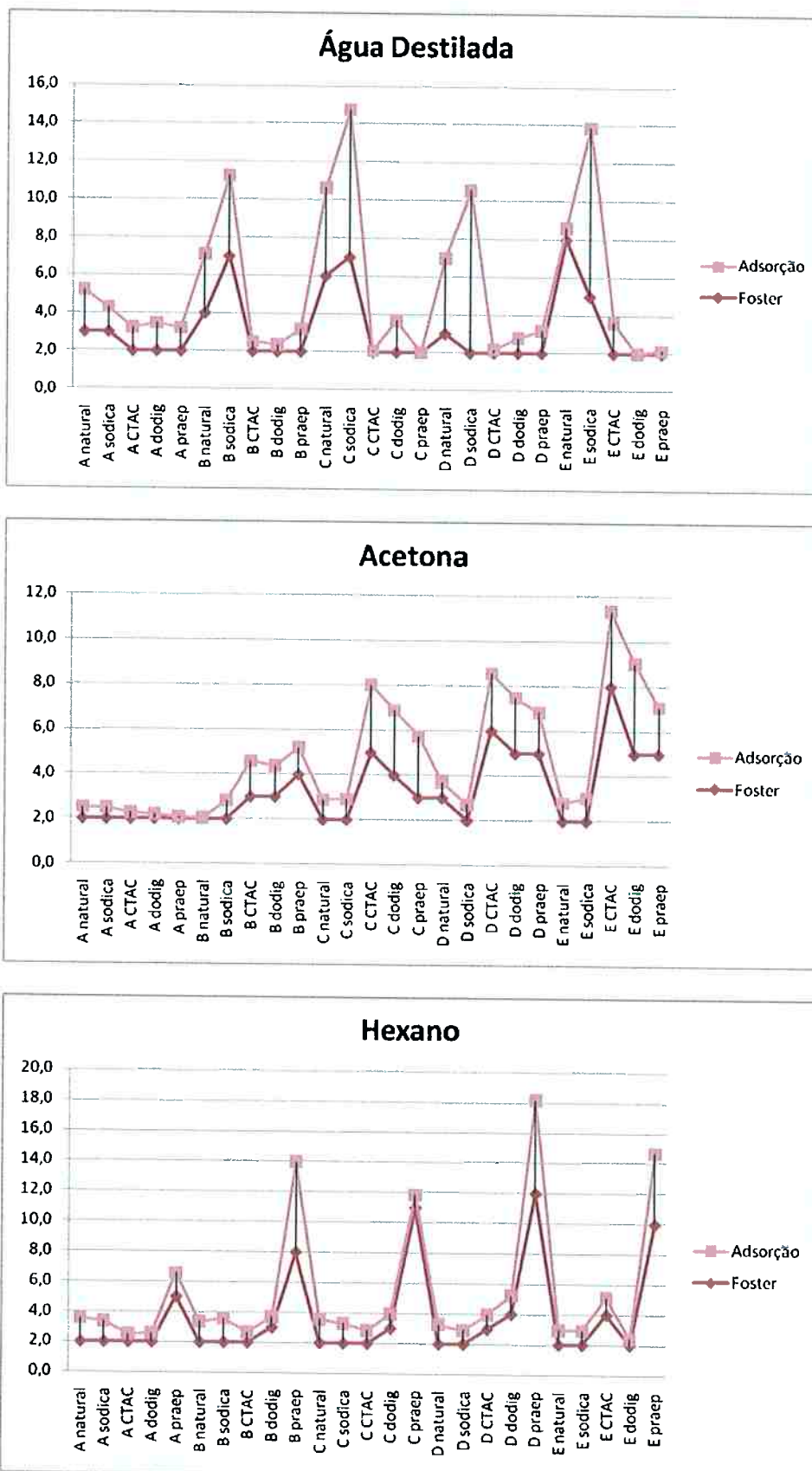
Comparações gráficas entre o inchamento de Foster e o poder adsortivo das argilas estudadas são mostradas nas Figuras 4.127 a 4.130.



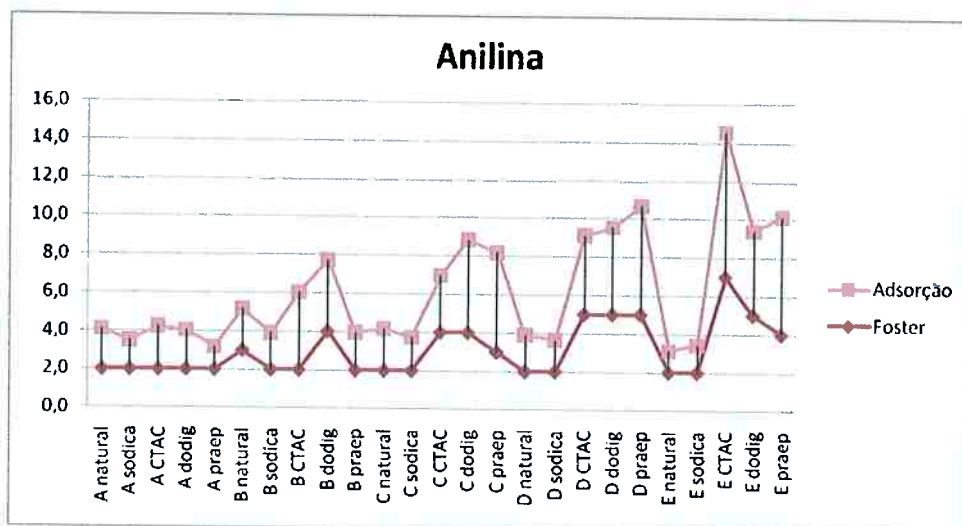
**Figura 4.127** - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster (mL/g de argila) e capacidade de adsorção (g solvente/g de argila) das argilas A a E em álcool etílico, álcool metílico e tolueno conforme indicadas no gráfico.



**Figura 4.128** - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster (mL/g de argila) e capacidade de adsorção (g solvente/g de argila) das argilas A a E em gasolina, querosene e óleo de soja conforme indicadas no gráfico.



**Figura 4.129** - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster (mL/g de argila) e capacidade de adsorção (g solvente/g de argila) das argilas A a E em água destilada, acetona e hexano conforme indicadas no gráfico.



**Figura 4.130** - Gráfico comparativo entre inchamento de Foster (mL/g de argila) e capacidade de adsorção (g solvente/g de argila) das argilas A a E em anilina

Observa-se, de um modo geral, uma correlação entre o poder de inchamento das argilas e sua eficiência na adsorção, ou seja, a maior parte das argilas que apresentaram os maiores inchamentos nos ensaios de Foster também mostrou alta capacidade de adsorção, evidenciando sua afinidade por tais solventes.

Estes resultados confirmam que os ensaios de Foster de argilas organofílicas em diversos tipos de solventes são um bom indicativo do grau de afinidade dessas argilas específicas com solventes específicos, confirmando o alto potencial dos ensaios de Foster como ensaios preliminares na avaliação das argilas para uso no tratamento de efluentes ou solos contaminados com substâncias orgânicas ou em demais procedimentos que necessitem de um material capaz de adsorver compostos orgânicos.

# CAPÍTULO 5

## Considerações Finais



## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Conclusão

Este trabalho tem como objetivo caracterizar física, mineralógica e tecnologicamente cinco argilas esmectíticas (naturais, sódicas e organofílicas) do Município de Boa Vista, PB, Brasil. Com base nos resultados obtidos podem-se chegar às seguintes conclusões:

#### I- Em relação às argilas naturais:

As argilas apresentam composição química e teor de umidade semelhante às demais observadas em bentonitas da região de Boa Vista. Quimicamente a argila A se destaca pelo elevado teor de  $\text{SiO}_2$  e baixo teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os teores de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  confirmam a natureza policatiônica das argilas.

As amostras são constituídas por argilominerais esmectíticos, provavelmente montmorilonita ou membros das séries nontronita-beidelita dada a elevada presença de ferro e outros argilominerais como a caulinita e ainda por minerais acessórios como quartzo e feldspato.

As argilas apresentaram uma distância basal  $d_{(001)}$  compatível com as argilas esmectíticas policatiônicas, provenientes do Município de Boa Vista, variando entre 14 – 15 Å.

O processo de purificação utilizado permitiu reduzir a quantidade de minerais acessórios presentes na bentonita.

A fração argila, constituída por partículas inferiores 2  $\mu\text{m}$  variou de 17 a 50%.

As análises térmicas das argilas estudadas evidenciaram transformações térmicas e perdas de massa características das argilas esmectíticas.

As microscopias eletrônicas de varredura das argilas naturais exibiram estruturas lamelares e distribuição de partículas não homogênea, com formação de agregados, características estas compatíveis com as argilas esmectíticas.

## **II- Em relação às argilas sódicas:**

Quando tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as argilas B, C, D e E apresentou potencial para a obtenção de bentonitas organofílicas, fato verificado pela alta capacidade de inchamento em água.

## **III- Em relação às argilas organofílicas:**

A presença dos sais quaternários de amônio nos espaços interlamelares da argila foram confirmadas por difração de raios-X que indicaram um aumento nas distâncias basais do argilomineral, o que evidencia a intercalação do cátion orgânico.

Os espectros de infravermelho comprovaram a intercalação dos cátions quaternários de amônio, verificada a partir da presença de bandas características dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ .

A análise termogravimétrica mostrou a decomposição do sal e um aumento na perda de massa após a incorporação do cátion quaternário de amônio confirmando a intercalação do sal na argila.

O processo de intercalação com os diferentes sais utilizados não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da argila. Em geral apresentam-se na forma de estruturas lamelares e distribuição de partículas não homogênea, com formação de agregados.

Os ensaios de adsorção mostraram que as interações apresentadas pelas argilas modificadas com os sais quaternários de amônio possibilitam seu uso para remoção destes compostos residuais.

Destacam-se, dentre os ensaios de adsorção realizados, que as argilas tratadas com o sal Praepagen apresentaram as maiores capacidades adsorptivas na maior parte dos solventes testados, já as argilas tratadas com CTAC-50 apresentaram adsorções mais elevadas em álcool e as argilas tratadas com o sal Dodigen apresentaram ótimos resultados em tolueno e em gasolina.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Avaliar as características de inchamento e adsorção das argilas (naturais e modificadas) purificadas, verificando se há melhora significativa nas suas propriedades após a separação das impurezas.

Testar a melhoria nas propriedades das argilas sódicas obtidas a partir de diferentes sais de sódio (ex., cloreto, hexametáfosfato) em diferentes concentrações, avaliando seu inchamento em água, poder adsortivo e viscosidade (plástica e aparente) das soluções, avaliando o comportamento reológico das mesmas.

Utilizar outros sais quaternários de amônio nestas argilas e verificar suas propriedades mediante variação da concentração dos sais utilizados em relação à CTC.

# CAPÍTULO 6

## Referências Bibliográficas

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil, Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1, São Paulo-SP, 324p., 1973.

ABREU, L. D. V. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 135p., 1997.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FERREIRA, H. C. Cerâmica, v. 48, (2002) 234-238.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H.C. Materials Research (7) 4 (2004) 583 – 593.

AMORIM, L. V., VIANA, J. D., FARIAS, K. V., BARBOSA, M. I. R., FERREIRA, H. C. Revista Matéria v.11 (2006) 30-40.

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Cerâmica, v. 51 (2005) 128-138.

\_\_\_\_\_; American Society for Testing and Materials – ASTM . Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Absorbents, 2001.

\_\_\_\_\_; American Society for Testing and Materials – ASTM . Standard Test Method for Sorbent Performance of Absorbents, 1999.

Aubertin, M.; Achib, M.; Authier, K. Geotextiles and Geomembranes 18 (2000) 215-233.

BALA, P.; SAMANTARAY, B. K.; SRIVASTAVA, S. K. Materials Research Bulletin 35 (2000) 1717-1724.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Cerâmica v. 52, (2006) 264-268.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Appl. Clay Science 19, Elsevier (2001) 178p.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science, Elsevier (2006).

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, vol. 1. Amsterdam, Elsevier (2006) pp. 1–18.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Scientia Plena v.5 (7) (2009) 7 p.

BLEICHER, L., SASAKI, J.M. Universidade Federal do Ceará, (2000) 20p.

BOTELHO, K. T. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, (2006) 68p.

BOUAZZA, A. Geotextiles and Geomembranes 20 (2002) 3-17.

BRIGATTI, M. F., GALAN, E., THENG, B. K. G. Handbook of Clay Science, Elsevier (2006), 1183p.

BROWN, G.W. Mineralogical Society, London (1980) 361–410.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Journal of Petroleum Science and Engineering v.14 (1996) 221-230.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; MOTA, M.; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Cerâmica 56 (2010) 168-178.

CHANG, J. H.; PARK, D. K. Pollymer Bull. V.47 (2001) 191-197.

CHUN, Y.; SHENG, G.; BOYD, S. A. Clays and Clay Minerals, v. 51 (2003) 415–420.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. S. Química Nova (Online) v. 30, (2007) 1282-1294.

CONRAD, J. W. Contemporary Ceramic Formulas. New York, Macmillan Publishing Company, 1980.

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts (1967).

Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Anuário Mineral Brasileiro, 2008.

DIDIER, G; BOUAZZA, A.; CAZAUX, D. Geotextiles and Geomembranes 18 (2000) 235-250.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO A. C.; FISCHER, ACAUAN, R. B. "Pesquisas em Geociências", 30 (2) (2003) 3.

DWECK, J; BÜCHLER, P. M.; CARTLEDGE, F. K. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 64, (2001) 1011-1016.

FANTINI, M. C. A. Análise Estrutural e Morfológica por Raios X, publicado na I Escola Brasileira de Magnetismo, IFUSP (1998).

FARMER, V. C. Clay Minerals. v.7 (1968) 373 – 387.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; Neves, G. A.; FERREIRA, H. C. Cerâmica v. 54 (2008) 77-85.

FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga (2000) 1081-1086.

FOSTER, M. D. Amer. Miner 38 (1953) 994-1006.

FRANCA, V. V.; BÜCHLER, P. M. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre-RS, Brasil (1998).

GATES, W. P. Applied Clay Science 27 (2004) 1– 12.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, A. D.; FIORI, C. E. C.; LIFSHIN, E. Plenum Press, 2ª Ed., NY (1994).

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1988) 457p.

GRIM, R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York (1953).

Grim, R.E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York (1962).

GRIM R. E. Clay mineralogy, 2<sup>nd</sup> ed. New York, McGraw-Hill, New York (1968) 596 p.

GUGGENHEIM, S., MARTIN, R.T. Clay Minerals 30 (1995) 257–259.

HALL, P.L. Clays: their significance, properties, origins and uses. In: Wilson, M.J. (Ed.), A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie, Glasgow (1987) 1–25.

JASMUND, K., Lagaly, G. Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1993).

JOSE, C. L. V. International Latin-American Conference on Powder Technology 3 (2001).

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L.E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2<sup>nd</sup>.Ed., Wiley-Interscience, New York, (1974) 966 p.

LAGALY, P. C. Solid State Ionic v. 22 (1986) p. 43-51.

LEE, D.; CHAR, K. Langmuir 18 (2002) 6445-6448.

LEITE, S. Q. M.; Coledete, C. H. A.; Dieguez, R. A. Química Nova 23 (3) (2000) 593p.

LIRA FILHO, D. P. de. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), boletim n. 4, (1973) 33p.

MACKENZIE, R. C. Usher Society 1 (1965) 134.



- MALISKA, A. M. Universidade federal de Santa Catarina-UFSC (1998).
- MANASSERO, M.; BENSON, C. H.; BOUAZZA M. International Conference on Geotechnical Engineering, Melbourne, Victoria, Australia, November (2010) p. 123.
- MELO, A.D.M.; RIZU, J. A. C.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V.; SCHMAL, M. Microporous and Mesoporous Materials 38 (2000) 345.
- MERINSKA, D.; MALAC, Z.; POSPISIL, M.; WEISS, Z.; CHMIELOVA, M.; CAPKOVA, P.; SIMONIK, J. Comp. Interf. 9 (2002) 529.
- MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C. Jr. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford (1997)
- MOORE, D.M. e REYNOLDS JR, R. C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press . Oxford . 332p. (1989)
- MORALES, A. R.; PAIVA, L. B. Cerâmica, v. 54 (2008) p. 213-226.
- MURADIAN, J. "Espectroscopia no Infravermelho", Distribuição Interna, Brasil (1980).
- MURRAY H. H. Clays, In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, PELC, H. (Ed.), v. A7, 5th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, New York (2006).
- NAWANI, P.; DESAI, P.; LUNDWALL, M.; GELFER, M. Y.; HSIAO, B. S.; RAFAILOVICH, M.; FRENKEL, A.; TSOU, A. H.; GILMAN, J. W.; KHALID, S. Polymer 48 (2007) 827-840.
- NAKAMOTO, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4<sup>a</sup>Ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F. Applied Clay Science 22 (2003) 153-168.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; SARTORI, R. A.; SCHIMITT, C. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (2000).
- ÖNAL, M. Turk J. Chem. 31 (2007) 579-588.
- ORTEGO, J. D.; AMINABHAVI, T.M.; HARLAPUR, S. F.; BALUNDGI, R.H. J. of Hazardous Materials 42 (1995) 115-156.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Applied Clay Science (2007).
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Applied Clay Science, In Press, Corrected Proof, Available online 29 February 2008.

PAUL, D. R.; ZENGB, Q.H.; YUB, A.B.; LUC, G.Q. *Journal of Colloid and Interface Science* 292 (2005) 462–468.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2.2 (2007) 01-08.

PRACIDELLI, S., MELCHIADES, F.G. *Cerâmica Industrial*, v.2, (1997) 31-35.

RAMOS VIANNA, M. M. G. *Dissertação (Mestrado)*, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2001) 89 p.

RIEDER M, et al. *Clays Clay Miner* 46 (1998) 586–595.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; DA SILVA, M. G. C. *Cerâmica* 50 (2004) 190-196.

SHAN, H. Y.; LAI, Y. J. *Geotextiles and Geomembranes* 20 (2002) 19-38.

SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. *Clays and Clay Minerals*, 46 (1998) 10-17.

SILVA, A. A. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, (2005).

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. de O.; SANTANA, L. N. de L.; RODRIGUES, M. D. F.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2006a) 3371-3382.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K.R de O.; SANTANA, L. N. de L.; RODRIGUES, M. G.F.; WIEBECK, H.; Valenzuela-Diaz, F. R. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil (2006b).

SILVERSTEIN, R. M.; FRANCIS, F. X.; AGUIAR, P. F.; ALENCASTRO, R. B. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª Ed., LTC Editora, New York (2000).

SOUZA SANTOS, P. de. *Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras*, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1 (1975) 340p.

ŚRODOŃ, J. *Identification and quantitative analysis of clay Minerals*, Handbook of Clay Science, Cap 12.2, Elsevier Ltda. (2006).

STUART, B. *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York and Chichester, UK (1996).

TEIXEIRA, V. G. *Química Nova* 24 (2001) 808-8018.

VAIA, R. A.; RACHEL, K. T.; GIANNELIS, E. P. *Chemistry of Materials*, v. 6 (1994) 1017-1022.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Tese (doutorado) – Escola Politécnica de São Paulo (1994a) 256 p.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC (1999) 43201-43213.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Química Nova, v. 24 (3) (2001) 345-353.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Química Industrial v.42 (1992) 33-37.

VOLZONE, C. Tese de doutorado. Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.N.L.P. - Argentina, (1997).

WEAVER, C.E., POLLARD, L.D. Sedimentology 15. Elsevier, Amsterdam (1973).

YANG, I. K.; TSAI, P. H. Polymer, v. 47 (2006) 5131-5140.

YARIV, S.; CROSS, H. Organo-Clay Complexes and Interactions. Marcel Dekker, New York (2002).

ZACHARIASEN, W.H. Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.

YOUNGHOON, K.; White, J. L. J. Appl. Polymer Science v. 96, Wiley Periodicals Inc., (2005) p. 1888-1896.

YUNFEI, X.; DING, Z.; FROST, R. L. Journal of Colloid and Interface Science v. 277, Elsevier, (2004) 116-120,

XIE,W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Chem. Mater 13. (2001) 2979-2990.

ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. Environmental Science & Technology, v. 27 (8) (1993) 1625-1631.

