

*UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA*

*INFLUÊNCIA DE DIVERSOS ADITIVOS NA ÁREA ESPECÍFICA DE
ARGILAS ESMECTÍICAS, CAULINÍICAS E PLÁSTICAS PARA
CERÂMICA BRANCA*

ENG. QUÍMICA DAUCÍ PINHEIRO RODRIGUES

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA

MAIO - 1993

ENG. QUÍMICA DAUCÍ PINHEIRO RODRIGUES

**INFLUÊNCIA DE DIVERSOS ADITIVOS NA ÁREA ESPECÍFICA DE
ARGILAS ESMECTÍTIAS, CAULINÍTIAS E PLÁSTICAS PARA
CERÂMICA BRANCA**

*Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba em
Cumprimento às Exigências para Obtenção
do Grau de Mestre*

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DOS MATERIAIS
NÃO - METÁLICOS**

**PROFESSOR ORIENTADOR: PROF. DR. HEBER CARLOS
FERREIRA**

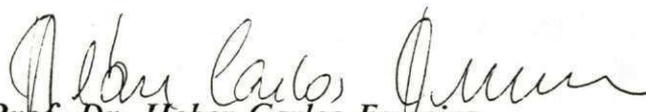
CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

MAIO - 1993

INFLUÊNCIA DE DIVERSOS ADITIVOS NA ÁREA ESPECÍFICA
DE ARGILAS ESMECTÍTIAS, CAULINÍTIAS E PLÁSTICAS
PARA CERÂMICA BRANCA

ENG. QUÍMICA DAUCÍ PINHEIRO RODRIGUES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 10.05.93


Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Orientador


Prof. Dr. Pedro Kunihiko Kiyohara

Componente da banca


Profa. MSc. Edna Celie da Cunha Machado

Componente da banca

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

MAIO - 1993

DIGITALIZAÇÃO:

SISTEMOTECA - UFCG

DEDICATÓRIA

A Deus.

A meus pais, Gerson e Francisca.

A todos os meus irmãos.

A Sílvia Ronaldo.

A todos quantos impulsionam a

Pesquisa Científica neste país.

AGRADECIMENTOS

A DEUS que me ajudou a chegar até aqui, sem Ele nada teria sido possível.

Ao Prof. Dr. HEBER CARLOS FERREIRA, orientador da dissertação, pelos ensinamentos transmitidos, críticas construtivas, revisão do texto, bem como pelo apoio e incentivo, que contribuíram decisivamente para a conclusão desta dissertação.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Coordenador KEPLER BORGES FRANÇA, da Vice-Coordenadora ODÉLSIA L. SANCHEZ DE ALSINA e das secretárias MARIA JOSÉ BEZERRA CAVALCANTE e MARICÉ PEREIRA DA SILVA pelo apoio concedido.

Aos Laboratórios de Solos I, Solos II e Solos III do Departamento de Engenharia Civil pelo total apoio e auxílio para a realização desta dissertação.

Aos engenheiros JECONIAS DANTAS COSTA, ROSEMARY RIBEIRO RAMOS, SOLANGE MARIA ROCHA PATRÍCIO e GELMIRES DE ARAÚJO NEVES pela colaboração prestada nos ensaios realizados.

À Professora EDNA CELIE DA CUNHA MACHADO que tantas vezes fêz-se presente em minhas buscas de maiores conhecimentos.

Aos Professores, Funcionários e Alunos do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de convivência e colaboração.

AO CNPQ e à ATECEL pelo auxílio financeiro concedido.

Aos meus PAIS e SÍLVIO RONALDO que mantiveram fé inabalável no meu sucesso, consagro um percentual deste êxito.

Enfim, aos colegas que, juntos comigo, palmilharam a difícil escalada do mestrado, minha saudade.

RESUMO

A área específica de argila é fator fundamental em muitos processos tecnológicos, podendo-se destacar a troca iônica, floculação e defloculação, colagem de barbotinas (slip-casting) além da importância (para sólidos pulverulentos) em processos como moagem, mistura, conformação plástica e sinterização, além da mecânica dos solos. Desta forma é inegável a importância desta pesquisa que visa observar os efeitos de diversos aditivos na área específica de argilas. São estudadas onze amostras (esmectitas, caulins e argilas plásticas para cerâmica branca) naturais e industrializadas. Trabalhou-se com as amostras passadas em peneira ABNT nº 200, antes e após serem submetidas a tratamentos com aditivos. A mistura argila-aditivo é curada em câmara úmida a 100% UR e temperatura ambiente por período de sete dias. Após a cura o sistema argila-aditivo é submetido aos ensaios de determinação de área específica pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos evidenciam que as maiores variabilidades ocorrem com o método de adsorção de azul de metileno, sendo as esmeclitas, as argilas que apresentam maiores variações de área específica e as "ball-clays" as menores variações em função do aumento dos teores dos aditivos.

ABSTRACT

The surface area of clay is a fundamental factor in many technological process, such as flocculation and deflocculation, ionic exchange and slip -casting. It is also important for pulverized solids, for example, as in the milling process of mixture, plastic conformation, sintering beyond soil mechanics. Thus, it is undeniable the importance of the present research which is aimed in search of the effects of the use of different additives upon specific area of clays. Eleven natural and industrialized samples (smectites, kaolins and ball clays for whiteware) were studied with and without additives. Initially the sample passed in sieve ABNT nº 200 before and after to be treated with additives. The mixture clay-additive was cured in a humid chamber at 100% UR and ambient temperature during a period of seven days. Following the system clay-additive was submitted to the tests of specific area by the methods of Blaine permeameter and adsorption of methylene blue.

The results obtained show that the majority of the variabilities occur with the method of adsorption of methylene blue, being the smectites, the clays that exhibit the greater number of variations of specific area and the ball clays the smaller variations in function of the increase of the percentage of the additives.

ÍNDICE

<i>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
--------------------------------------	----------

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

<i>2.1 - Introdução</i>	<i>3</i>
<i>2.2 - Conceitos de Área Específica</i>	<i>3</i>
<i>2.3 - Importância da Área Específica</i>	<i>4</i>
<i>2.4 - Métodos de Determinação de Área Específica</i>	<i>7</i>
<i>2.4.1 - Método de B.E.T.</i>	<i>8</i>
<i>2.4.2 - Método de Adsorção de Azul de Metileno</i>	<i>10</i>
<i>2.4.3 - Método de Adsorção de Moléculas Polares</i>	<i>13</i>
<i>2.4.4 - Método Granulométrico por Sedimentação</i>	<i>15</i>
<i>2.4.5 - Método do Microscópio Óptico ou através da Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	<i>16</i>
<i>2.4.6 - Método do Permeâmetro de Blaine</i>	<i>17</i>
<i>2.4.7 - Método do Permeâmetro de Fisher</i>	<i>18</i>
<i>2.5 - Importância dos Cátions Trocáveis na Área Específica e nas Propriedades Tecnológicas das Argilas</i>	<i>20</i>

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

<i>3.1 - Introdução</i>	<i>24</i>
<i>3.2 - Materiais</i>	<i>24</i>
<i>3.2-1 - Argilas Esmectíticas</i>	<i>24</i>

3.2.2 - Argilas Plásticas Para Cerâmica Branca	25
3.2.3 - Caulins	25
3.2.4 - Água	26
3.2.5 - Hidróxido de Cálcio	26
3.2.6 - Carbonato de Sódio	26
3.2.7 - Acetato de Cálcio	26
3.2.8 - Acetato de Sódio	26
3.3 - Tratamento das Amostras	27
3.3.1 - Tratamento Inicial	27
3.3.1.1 - Argilas Esmectíticas	27
3.3.1.2 - Argilas Plásticas para Cerâmica Branca	27
3.3.1.3 - Caulins	27
3.3.1.4 - Preparação dos Aditivos	28
3.3.2 - Mistura	28
3.3.3 - Cura	28
3.4 - Métodos de Ensaio	29
3.4.1 - Método do Permeâmetro de Blaine	29
3.4.2 - Método de Adsorção de Azul de Metileno	29

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Introdução	33
4.2 - Área Específica	33
4.2.1 - Argilas Esmectíticas	33
4.2.2 - Argilas Plásticas Para Cerâmica Branca	40
4.2.3 - Caulins	42

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

<i>5.1 - Área Específica</i>	65
<i>5.1.1 - Argilas Esmectíticas</i>	65
<i>5.1.2 - Argilas Plásticas para Cerâmica Branca</i>	66
<i>5.1.3 - Caulins</i>	67
<i>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS</i>	68
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	70

ÍNDICE DE TABELAS E FIGURAS

<i>TABELA 2.1</i>	10
<i>TABELA 2.2</i>	13
<i>TABELA 2.3</i>	15
<i>TABELA 2.4</i>	15
<i>TABELA 2.5</i>	19
<i>TABELA 4.1</i>	50
<i>TABELA 4.2</i>	51
<i>TABELA 4.3</i>	52
<i>TABELA 4.4</i>	53
<i>FIGURA 3.1</i>	30
<i>FIGURA 3.2</i>	31
<i>FIGURA 3.3</i>	32
<i>FIGURA 4.1</i>	54
<i>FIGURA 4.2</i>	55
<i>FIGURA 4.3</i>	56
<i>FIGURA 4.4</i>	57
<i>FIGURA 4.5</i>	58
<i>FIGURA 4.6</i>	59
<i>FIGURA 4.7</i>	60
<i>FIGURA 4.8</i>	61
<i>FIGURA 4.9</i>	62
<i>FIGURA 4.10</i>	63
<i>FIGURA 4.11</i>	64

LOG 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo da área específica dos materiais sólidos pulverulentos vem crescendo a cada dia, por ser um parâmetro fundamental no controle das propriedades tecnológicas das argilas e cerâmicas, bem como nas estabilizações químicas e físico-químicas de solos, além da importância em processos como conformação plástica e sinterização. Ainda podemos enfatizar que a cinética de todos os processos de interação, onde uma fase sólida esteja envolvida, depende diretamente da área específica do reagente sólido; exemplos podem ser dados na catálise ou no descoramento de óleos por argilas.

A área específica de argilas está intimamente relacionada com o tipo de tratamento a que são submetidas, uma vez que essa propriedade varia em função do tamanho da granulometria das partículas. Desse fato resulta que a área específica pode ser influenciada pelos processos de moagem ou desagregação, tratamento térmico, dispersão, tais como; fluidização e defloculação (peptização) como também o tipo de argila, natureza e quantidade de cátions contidos e adicionados às argilas, os quais são de alta relevância nas aplicações tecnológicas.

É importante ressaltar que elevados valores da área específica das argilas, resultante das pequenas dimensões das partículas constituintes, facilitam a troca de cátions, a qual representa uma característica peculiar das argilas, podendo conseqüentemente influenciar a área específica; que por sua vez, poderá interferir nos resultados dos ensaios de caracterização e tecnológicos desses materiais.

Para determinação de área específica existe variada gama de métodos, dentre os quais destacam-se: a) adsorção de gases em baixas temperaturas ou método de B.E.T; b) métodos granulométricos baseados em curvas de distribuição granulométrica; c) adsorção de moléculas corantes como azul de metileno; d) adsorção de moléculas polares; e) permeâmetro de Blaine e Fisher; e) medição direta através de microscopia eletrônica. Todos esses métodos sofrem limitações em graus variáveis que interferem nos resultados obtidos, Ferreira e Colaboradores (1972).

Apesar da grande aplicabilidade da área específica, os estudos que visam observar a influência de aditivos na área específica ainda são bastante restritos, necessitando, portanto, buscar maior aprofundamento, que é um dos fatores que justificam esta pesquisa.

Visando ampliar o conhecimento desta propriedade, esta dissertação procura verificar o efeito de diferentes concentrações de diversos aditivos na área específica, por adsorção de azul de metileno e permeâmetro de Blaine em argilas esmectíticas, caulíníticas e plásticas para cerâmica branca.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Introdução

Este capítulo é dividido em duas partes. Na primeira é feito um estudo sobre área específica, abordando conceitos, importância, métodos de determinação e resultados obtidos por diversos pesquisadores. Na segunda parte é mostrada a importância dos cátions trocáveis na área específica e nas propriedades tecnológicas de argilas.

2.2 - Conceitos de Área Específica

A denominação de área específica conforme Souza Santos e Cruz (1971) refere-se à área externa total das partículas de um sólido pulverulento referida à unidade de massa e mais raramente à unidade de volume. É normalmente expressa em m^2/g ou cm^2/g . É a tradução do termo da língua inglesa "surface

área" e "specific surface" uma vez que, em geometria "área" é o número que mede em uma certa unidade, a superfície de uma figura geométrica plana ou a superfície externa de um sólido como um cubo ou uma esfera.

Brosch e Souza (1965) e Souza Santos (1975) apresentam diversos conceitos geométricos de área específica, relativos à forma das partículas constituintes de um sólido pulverulento.

Um "sólido ativo" é aquele que possui elevado valor de área específica ($> 60 \text{ m}^2/\text{g}$) e ativação é o aumento da área específica pela subdivisão em partículas de dimensões coloidais, Souza Santos (1975).

À redução da área específica de um material pulverulento dá-se o nome de sinterização, ou seja, processo oposto ao de ativação. A força que comanda o processo de sinterização é a energia livre superficial das partículas, portanto quanto maior a área específica, maior será a energia livre disponível para provocar a redução de área específica pela fusão total ou parcial das partículas, Brunauer (1943).

2.3 - Importância da Área Específica

A área específica é uma propriedade de grande interesse tecnológico, visto que seu universo de atuação é muito abrangente. É fator fundamental em muitos processos tecnologicamente importantes como; floculação e defloculação, troca iônica (ânions e cátions) e colagem de barbotinas (slip-casting) além da importância para sólidos pulverulentos em processos como moagem, mistura, conformação plástica e sinterização além de mecânica dos solos e outros. Segundo Souza Santos (1989) a cinética de todos os processos de interação heterogênea

sólido-fluido dependem diretamente da área específica do reagente sólido, exemplos podem ser dados na catálise ou no descoramento de óleos.

Nos últimos quinze ou vinte anos, na geotecnia, tem-se procurado relacionar a microestrutura dos materiais em suas diversas escalas com seu desempenho durante o processamento e uso.

Ferreira, Lima e Ferreira (1986) estudando estatisticamente a influência da área específica de solos lateríticos nos parâmetros de compactação (massa específica aparente seca máxima e umidade ótima) e no Índice de Suporte de Califórnia, por diversos métodos, pode-se concluir: a) área específica determinada pelo método de adsorção de azul de metileno foi a que apresentou melhor nível de significância com a massa específica aparente seca máxima; b) a área específica determinada pelo método de *B.E.T. apresentou excelente correlação com o teor de umidade ótima e Índice de Suporte de Califórnia; c) com o aumento da área específica, ocorreu diminuição da massa específica aparente seca máxima e aumento do teor de umidade ótima.

Ferreira, Santos e Machado(1986) estudando estatisticamente a interdependência entre a área específica determinada por diversos métodos e algumas propriedades (análise química, capacidade de troca de cátions (C.T.C.) a $pH_{7,0}$ e pH_{10} , diferença de capacidade de troca de cátions (D.C.T.C.) entre pH_{10} e $pH_{7,0}$) dos solos lateríticos, provenientes da Região Norte e Nordeste do Brasil, concluíram que: a) correlação linear ($Y = A + BX$) descreve adequadamente a influência/relação entre área específica e as propriedades selecionadas dos solos estudados; b) em ordem decrescente com relação ao número de correlações significativas entre área específica e as outras variáveis consideradas neste trabalho, temos: método de adsorção de azul de metileno,

*B.E.T. método descoberto por Brunauer, Emmet & Teller (1938)

método de B.E.T., método granulométrico e os métodos do permeâmetro de Blaine e Fisher.

Ferreira, Ferreira e Bezerra(1986) analisando estatisticamente a interdependência entre área específica determinada por diversos métodos (B.E.T., Blaine, Fisher, azul de metileno, diâmetro de Mellor, diâmetro geométrico e diâmetro aritmético) e os componentes amorfos sílica, alumina e óxidos de ferro de alguns solos lateríticos do Nordeste brasileiro, concluíram que todos os métodos de área específica com exceção do B.E.T., são correlacionáveis com os componentes amorfos sílica e alumina.

Machado e Ferreira (1987a) pesquisando a influência da área específica na estabilização solo laterítico-cal através de um estudo bibliográfico, verificaram que a área específica determinada pelo método do permeâmetro de Blaine é a que melhor correlaciona-se com as propriedades solo-cal. Esses mesmos autores estudando a influência da área específica na aditivação de solos lateríticos com cal, através de quatro tipos de regressões simples (lineares, logarítmicas, exponenciais e potenciais) concluíram que apesar do número de amostras ser bastante restrito, o método do permeâmetro de Fisher foi o que melhor correlacionou-se com as propriedades dos solos lateríticos estabilizados com cal. Ainda pode-se evidenciar que a determinação da área específica pelo método do permeâmetro de Fisher conduz aos melhores resultados do que os obtidos pelo método do permeâmetro de Blaine analisado por Machado e Ferreira (1987b).

Desta forma torna-se evidente a grande importância que possui a área específica nos estudos de estabilização dos solos, uma vez que essa propriedade é um dado básico auxiliar para a pré-seleção dos solos lateríticos mais adequados à estabilização com cal e outros aditivos químicos. Pode-se, ainda, verificar que

a área específica é dado fundamental em qualquer processo onde reações químicas ocorram.

Merece, ainda, destaque o trabalho de Guedes e Ferreira (1992) sobre área específica da fração fina de solos lateríticos, por adsorção de moléculas polares, mediante o uso do éter monoetílico de etileno glicol (EGME) e do glicerol e, correlacionando as áreas específicas desses mesmos materiais determinados por outros métodos, onde verificaram que: a) as áreas específicas determinadas por adsorção do éter monoetílico de etileno glicol (EGME) e do glicerol apresentaram ordem de grandeza similar às determinadas pelos métodos de adsorção de azul de metileno e B.E.T; b) as áreas específicas por adsorção do éter monoetílico de etileno glicol (EGME) e de glicerol apresentaram valores bastante diferente dos obtidos pelos métodos do permeâmetro de Blaine, permeâmetro de Fisher e granulométricos; c) as áreas específicas pelo método do éter monoetílico de etileno glicol (EGME) correlacionam-se com as determinadas pelo método do glicerol.

2.4 – Métodos de Determinação de Área Específica

As argilas e caulins apresentam vários hábitos cristalinos e uma variada gama de valores das dimensões das partículas além da forma anisométrica (placas e tubos) que dificulta a determinação de sua área específica, fazendo com que surja grande número de métodos para sua determinação, métodos que fornecem resultados nem sempre concordantes, Ferreira et al.(1972). Dessa forma, num processo tecnológico, deve-se escolher o método mais adequado às peculiaridades do sistema produtivo e às características das matérias-primas e do produto final, levando em conta sua repetibilidade e facilidade de execução.

Atualmente os métodos existentes para determinação de área específica podem ser divididos em: método absoluto e métodos relativos. O método absoluto é aquele que utiliza da adsorção de gases a baixas temperaturas, sendo também conhecido como método de B.E.T. Os métodos relativos são aqueles que, usam como referência áreas específicas determinadas previamente, a partir de conceitos geométricos relativos à forma das partículas, de determinações microscópicas, usualmente eletrônicas e outros. Os principais métodos relativos são: a) adsorção de pigmentos e moléculas polares; b) métodos granulométricos, a partir da composição granulométrica determinada por sedimentação; c) métodos microscópicos usualmente através da microscopia eletrônica por transmissão; d) de permeabilidade como permeâmetro de Fisher, que se utiliza de padrões de permeabilidade ou padrões de cimento fornecidos pelo "National Bureau of Standards", EE.UU; e) do permeâmetro de Blaine, que se utiliza de padrões de cimento fornecidos pelo "National Bureau of Standards", EE.UU., ou pela Associação Brasileira de Cimento Portland, Ferreira et al.(1972).

2.4.1 – Método de B.E.T.

O método descoberto por Brunauer, Emmet & Teller (1938) é considerado por Souza Santos e Cruz (1971) e Clark (1972) o mais eficiente para a medida da área específica de materiais sólidos finamente divididos, cuja área específica é superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, como é o caso de argilas e caulins. O método baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido fisicamente, a diversas pressões parciais na temperatura de nitrogênio líquido (cerca -195° C), empregando-se nos cálculos a equação (2.4.1.1) por eles estabelecida.

Essa equação permite, a partir de algumas determinações em aparelhagem específica, como medidor superficial CG 2000, determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material que adsorve o nitrogênio.

A teoria B.E.T.; como é designada, leva realmente a uma equação linear com duas constantes, e emprega as mesmas considerações feitas por Langmuir, que assumia uma adsorção em multicamada, pois o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas do seguinte modo: cada espécie de nitrogênio adsorvido na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada e cada espécie de nitrogênio adsorvido na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada e, assim por diante.

A equação B.E.T.; que foi, possivelmente, o maior fator de progresso no campo da catálise heterogênea e que permite a medida da área específica e de calores de adsorção é:

$$\frac{P}{V_g(P_o - P)} = \frac{1}{V_{mC}} + \frac{C-1}{V_{mC}} \times \frac{P}{P_o} \quad (2.4.1.1)$$

onde:

P – é a pressão de vapor;

V_g – é o volume de N_2 adsorvido à pressão parcial;

P_o – é a pressão do N_2 líquido;

V_m – é o volume do N_2 para cobrir a superfície livre do adsorvente com uma camada monomolecular;

C – é uma constante na qual intervém a energia de condensação do N_2 líquido.

A Tabela 2.1 apresenta dados de área específica de algumas argilas e caulins pelo método de B.E.T (1938) obtidos por Souza Santos e Cruz (1971), Ferreira e Colaboradores (1972).

Amostras	Área Específica (m^2/g)	Diâmetro Médio Equivalente (microns)
Ball-Clay Suzano	31,2	0,072
Ball-Clay Klabin	29,5	0,078
Ball-Clay Itaim Paulista	29,3	0,079
Ball-Clay PB-2	27,9	0,083
Ball-Clay Piauí	26,6	0,087
Ball-Clay Ribeirão Pires Marrom	26,5	0,088
Ball-Clay Cotia Ibiuna km 68	25,1	0,092
Ball-Clay Vargem Grande	24,1	0,095
Ball-Clay Inglesa	19,0	0,121
Ball-Clay Belo Horizonte	18,0	0,128
Caulim Ribeirão Pires Cinza	17,8	0,129
Ball-Clay Santana do Parnaíba	12,9	0,180
Ball-Clay São Simão	11,5	0,200
Caulim Ana Steve	15,6	0,147
Caulim Lavras	8,1	0,284
Caulim Cotia km 93	8,7	0,255
Caulim Paqueri-2038	6,4	0,360

TABELA 2.1- ÁREAS ESPECÍFICAS PELO MÉTODO DE B.E.T. (USANDO ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO) E *DIÂMETROS MÉDIOS DE ARGILAS PLÁSTICAS E CAULINS PARA CERÂMICA BRANCA

*Calculados pela fórmula: $Dm = \frac{6}{2.615}$

2.4.2 – Método de Adsorção de Azul de Metileno

Adsorção de azul de metileno é uma técnica experimental de simples execução, bastante rápida e de baixo custo, que tem sido usada, quer para determinação da capacidade de troca de cátions, quer da área específica. Seu uso, apesar da simplicidade de execução, tem sido muito criticada; contudo, devido aos trabalhos de Phelps e Harris (1968) e de Hange e Brindley (1970) tem havido renovado interesse como método de controle de qualidade de propriedades

tecnológicas, especialmente as cerâmicas de argilas cauliníticas e montmoriloníticas.

Baseia-se em isotermas de adsorção segundo Elisabeth citado por Ferreira et al.(1972) onde por diferença de concentração da solução do pigmento (antes e após introdução do pó) é determinada a quantidade de pigmento que sofreu adsorção pela massa conhecida do pó.

Este método envolve a hipótese de que o limite de adsorção ocorre quando se forma uma camada monomolecular completa de azul de metileno, que nem sempre ocorre e não é fácil de ser detectada experimentalmente. Essa condição é mais precisamente obtida, utilizando-se como o máximo da adsorção por se ter atingido a camada monomolecular, uma isoterma de Freund-Lich de adsorção física, Chen et al.(1974).

A massa do pigmento adsorvida poderá ser também determinada através da coloração desenvolvida pelo excesso de pigmento em pequenas gotas da dispersão (pó, água e azul de metileno) depositadas em papéis de filtro Whatman nº 50. Hange e Brindley (1970) encontraram que o ponto final medido por esse método, representa o que poderá ser chamado de ponto "ótimo de floculação". Esse ponto final corresponde à cobertura completa da superfície do pó pelas moléculas de azul de metileno. Quando M miliequivalente de azul de metileno são adsorvidos até o ponto "ótimo de floculação", a superfície do pó poderá ser expressa como:

$$S_e = M \times A \times 6,04 \times 10^{-2}$$

onde, $A = (17,0 \times 7,6) \text{ \AA}^2$. O cátion de azul de metileno foi avaliado aproximadamente com um volume retangular de $17,0 \times 7,6 \times 3,25 \text{ \AA}^3$ e assentado na face maior $(17,0 \times 7,6 \text{ \AA}^2)$. Pode-se então rearranjar a expressão acima obtendo-se:

$$S_e = C.T.C. \times 7,8043$$

onde;

C.T.C. – é a capacidade de troca de cátion em meq/100 g do pó;

Sc – é área específica, em m²/g;

7,8043 – é o fator de conversão, com base nas condições recomendadas por Hange e Brindley (1970).

O mecanismo de interação de azul de metileno segundo Hange e Brindley (1970) pode ser classificado em dois tipos: a) troca de cátions e b) adsorção.

a) Troca de cátions - a molécula de azul de metileno dissocia-se na água e forma o cátion de azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) que pode trocar com os cátions das argilas. Essa troca é uma reação preferencial que fixa o cátion de azul metileno à superfície dos argilominerais; também após os cátions das argilas terem sido trocados pelo cátion de azul de metileno, as superfícies de argilas transformam-se num estado não-molhável ou hidrofóbico, Worrall (1958). A troca de cátion de azul de metileno é considerada uma reação química irreversível Worrall (1958). Quando os cátions de azul de metileno na solução forem totalmente trocados, a solução ficará límpida e incolor e as argilas tomarão a cor azul. Nessa parte, o mecanismo é de absorção.

b) Adsorção - existem dois tipos de adsorção: i) adsorção física e ii) adsorção química. A adsorção física (physical-adsorption) é baseada na força de atração de Van der Waals e adsorção química (chemical-sorption) é baseada na ligação hidrogênio (hydrogen-bonding). O nível de energia da adsorção química é mais elevado que o da física. Vários autores estudaram esse fenômeno e apresentaram várias teorias baseadas no equilíbrio entre moléculas adsorvidas pela argila e moléculas livres na solução.

A "adsorção" global de azul de metileno inclui primeiro o mecanismo de absorção e, em seguida, o de adsorção; assim segundo Hange e Brindley (1970) a

interação da solução aquosa de azul de metileno com argilominerais, como caulinita e montmorilonita, é melhor descrita como ab-adsorção.

A Tabela 2.2 apresenta valores do poder de adsorção de azul de metileno e de áreas específicas de caulins e argilas, obtidos por Chen et al.(1974).

Amostras	% em peso entre 0 e 2 microns de diâmetro equivalente	% em peso entre 0 e 5 microns de diâmetro equivalente	C.T.C em equivalente de azul de metileno adsorvidos por 100 g de argila seca a 110 ° C	Área Especifica pelo método de Azul de Metileno (m ² /g)		
				C.T.C. x 3,93 (32 Å ²)	C.T.C. x 7,71 (128 Å ²)	C.T.C. x 3,31 (55 Å ²)
Caulim 1	89,4	95,0	7,05	13,61	54,36	23,34
Argila 2	68,0	91,5	4,67	9,01	36,01	15,46
Argila 3	74,5	89,5	4,15	8,01	32,00	13,74
Argila 4	64,0	77,0	4,40	8,49	33,92	14,56
Argila 5	64,0	76,5	4,77	9,21	36,78	15,79
Caulim 6	51,5	71,5	4,75	9,17	36,62	15,72
Caulim 7	54,0	70,0	5,45	10,52	42,02	18,04
Caulim 8	54,0	52,0	2,56	4,94	19,74	8,47
Caulim 9	26,0	46,0	1,99	3,84	15,34	6,59
Caulim 10	26,0	46,0	2,65	5,12	20,43	8,77
Caulim 11	22,0	38,0	4,78	9,23	36,86	15,82
Caulim 12	19,0	24,0	1,94	3,74	14,96	6,42
Caulim 13	6,0	14,0	2,53	4,88	19,51	8,37

TABELA 2.2 –ANÁLISE GRANULOMÉTRICA, CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS E ÁREAS ESPECÍFICAS PELO MÉTODO DE AZUL DE METILENO DE CAULINS E ARGILAS BRASILEIRAS

2.4.3 – Método de Adsorção de Moléculas polares

Esse método opera sob o mesmo princípio do azul de metileno, no entanto diferencia-se no tipo de molécula adsorvida e na técnica operacional, baseando-se na retenção de moléculas polares, utilizando o glicerol, o etileno glicol e o éter monoetílico de etileno glicol (EGME), Bower e Gschwend (1952); Kinter e Diamond (1959); Martin (1959); Hoffman e Brindley (1961); Carter, Helman e Gonzales (1965); Brindley (1966); Kinter e Diamond (1968). Com a utilização

de moléculas polares, pode-se calcular fundamentalmente dois tipos de área específica: a área específica externa das partículas e a área específica total das partículas, isto é, a área específica externa mais a interna resultante de abertura na camada basal em virtude do aumento da distância interplanar basal causada pelos dipolos do adsorbato. A área específica total é determinada após adsorção pela amostra sem tratamento térmico em temperaturas elevadas da ordem de 600° C, enquanto que a área específica externa exige tratamento térmico nessa temperatura por um período de 2h para destruição do reticulado cristalino. Os argilominerais expansíveis (argilas esmectíticas) possuem área específica externa e total, enquanto os argilominerais não expansíveis (argilas caulínicas) possuem apenas área específica externa.

Segundo Brindley (1966) o uso do glicerol apresenta vantagem por ser um reagente de baixa pressão de vapor que permite a utilização de estufa para adsorção a 110° C numa condição bem controlada, entretanto, sua elevada higroscopicidade exige pesagens a quente num período de tempo inferior a 30 s que é problemático, Kinter e Diamond (1968). No entanto, o uso do etileno glicol, permite a realização do ensaio em temperaturas ambientes. Porém, o tempo para que o equilíbrio seja atingido é longo, tornando-se indesejável, sendo contornado pela utilização do éter monoetílico de etileno glicol (EGME) que possui uma pressão de vapor mais elevada, permitindo determinações similares com tempos bem menores, Bower e Gschwend (1952), Carter e Colaboradores (1965), Helman e Colaboradores (1965). Mediante análise, pode-se verificar que a técnica pelo uso do éter monoetílico de etileno glicol (EGME) é mais adequada, sendo portanto, a mais utilizada na determinação de área específica nos mais variados campos.

A Tabela 2.3 apresenta valores de áreas específicas da bentonita Volclay aditivada com diversos cátions, por adsorção do glicerol, obtidos por Kinter e Diamond (1958) e a Tabela 2.4 apresenta valores de área específica de solos lateríticos da região Nordeste do Brasil, por adsorção do glicerol e éter monoetílico de etileno glicol (EGME) obtidos por Guedes e Ferreira (1992).

Cátions	Área Específica (m ² /g)		
	Externa	Interna	Total
Li ⁺	65	403	468
Na ⁺	116	258	374
H ⁺	74	364	438
NH ₄ ⁺	79	244	323
K ⁺	44	265	309
Ca ²⁺	49	396	445
Mg ²⁺	35	508	513
Fe ²⁺	48	417	465
Fe ³⁺	49	466	515
Al ³⁺	49	516	565

TABELA 2.3 – ÁREAS ESPECÍFICAS DA BENTONITA VOLCLAY SATURADA COM DIVERSOS CÁTIONS PELO MÉTODO DO GLICEROL

Solo	Métodos de Ensaio para Determinação de Área Específica	
	EGME(**) (m ² /g)	Glicerol (m ² /g)
TEPI	34,27	47,66
BUPI	33,57	33,54
GIPI	43,36	42,36
CAPI	46,15	46,77
PDMA	33,22	35,30
VGMA	49,30	49,24
SLMA	23,08	28,24
JPPB	50,00	51,18
TEPB	53,15	52,15
ARPB	44,76	44,83
CTPB	53,85	49,42

TABELA 2.4 - ÁREAS ESPECÍFICAS DE SOLOS LATERÍTICOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL PELOS MÉTODOS DE ADSORÇÃO DO ÉTER MONOETÍLICO DE ETILENO GLICOL E GLICEROL

(**) Éter Monoetílico de Etileno Glicol

2.4.4 – Método Granulométrico por Sedimentação

Os métodos granulométricos baseados em diâmetros médios equivalentes são trabalhosos, além do fato de estar demonstrado que os diâmetros médios equivalentes constituem uma aproximação muito grosseira, porque as partículas

de argila (caulinita) são placas hexagonais, com diversas relações diâmetro/espessura, sendo que o diâmetro independe da espessura, ou seja, partículas de diferentes argilas (caulinitas) com a mesma relação diâmetro/espessura não serão constituídas por partículas de idênticas dimensões a não ser no caso de uma feliz coincidência. Os diâmetros médios são calculados através de médias aritméticas geométricas e pelo diâmetro médio de Mellor, Singer e Singer (1971), Souza Santos e Cruz (1971). Dentre os métodos utilizados para sedimentação salientam-se o método densímetro de Casagrande ou Bouyoucas e o da pipeta de Andreasen, Arcuri Júnior(1955) , Singer e Singer (1971) que são normalizados no Brasil pela ABNT, e pela DIN, respectivamente.

2.4.5 – Método do Microscópio Óptico ou através da Microscopia Eletrônica de Transmissão

Este método conduz a bons resultados, porém são de execução trabalhosa e de elevado custo, Whittaker (1939) e Clark (1972). No caso de argilas monominerálicas (caulinita) são feitas separações de frações granulométricas por sedimentação entre dois diâmetros relativamente próximos, sendo em seguida, examinadas através da microscopia eletrônica de transmissão, usando-se a técnica do sombreamento, sendo, portanto, determinadas as relações diâmetro/ espessura das diversas frações estudadas. Nos casos de misturas de argilominerais exige-se o uso de difração eletrônica para identificação mineralógica de cada uma das partículas em estudo, tornando a execução ainda mais trabalhosa; deve ser mencionado, ainda, o caso dos argilominerais do grupo da esmectita, cujas partículas apresentam forma geométrica muito irregular, além de superfície interna entre as camadas expandidas. No caso da caulinita supõe-se serem discos.

Hoffman, Bohn e Gromer (1965) utilizaram métodos diretos para determinar a área específica de caulinitas, a partir de medidas em micrografias eletrônicas sombreadas, Nixon e Weir (1957a) aplicaram o mesmo procedimento a montmorilonitas sódicas.

Ainda nesta linha de pesquisa surge Conciane e Ferreira (1988), pesquisando a área específica da fração fina de solos lateríticos, através da medição direta da superfície das partículas, com emprego do planímetro para determinação da área específica.

2.4.6 – Método do Permeâmetro de Blaine

A finura de material em pó (como no caso de cimentos) é comumente determinada através do permeâmetro ao ar, rotineiramente chamada de finura Blaine. O princípio de funcionamento do permeâmetro baseia-se na resistência de uma camada de material com porosidade e altura conhecidas, a passagem de fluxo de gás (ou ar simplesmente) em correspondência com a superfície específica desse material. O nº e tamanho dos poros da camada são função do tamanho das partículas e determinam a velocidade com que o ar atravessa a camada, ABNT (1966). Apresenta um inconveniente, a dependência da amostra padrão.

Esse método foi inicialmente desenvolvido por Lea e Nurse (1939) em continuação e adaptação ao trabalho de Carman (1937, 1939a, 1939b) sobre o fluxo de líquido através de um pó mais grosso que o cimento. Embora tenha sido primeiramente projetado como instrumento comparativo é um aparelho de finura no qual o cálculo de área específica pode ser feito pelas medidas das constantes do instrumento.

Blaine (1943) e Ridgem (1943) independentemente, propuseram a simplificação ao processo original, usando volume constante, e diminuindo a altura manométrica (gradiente) de ar onde a equação decorrente dessas modificações passou a ser 2.4.6.1:

$$Se = \frac{K \times e^{3/2} T^{1/2}}{\rho \times n^{1/2} \times (1 - e)} \quad (2.4.6.1)$$

Após essas modificações a ASTM C-204 (1982) adotou o método, empregando uma equação genérica 2.4.6.2:

$$Se = \frac{S_p \times \rho_p (1 - e_p) \sqrt{e^3} \times \sqrt{x} \sqrt{n_p}}{\rho (1 - e) \sqrt{e_p^3} \times \sqrt{T_p} \times \sqrt{n}} \quad (2.4.6.2)$$

sendo:

Se – é a área (superfície) específica da amostra em ensaio, em cm^2/g ;

S_p – é a área (superfície) específica do padrão, em cm^2/g ;

ρ – é a massa específica da amostra em estudo, em g/cm^3 ;

ρ_p – é a massa específica do padrão, em g/cm^3 ;

T – é o intervalo de tempo medido devido à queda do manômetro na amostra em ensaio, em segundos;

T_p – é o intervalo de tempo medido devido à queda do manômetro no padrão, em segundos;

n – é a viscosidade do ar na temperatura de determinação na amostra em ensaio, em Poise;

n_p – é a viscosidade do ar na temperatura de determinação, em Poise;

e – é a porosidade da camada preparada com a amostra em ensaio, adimensional;

e_p – é a porosidade da camada preparada com o padrão, adimensional.

Para a determinação da superfície específica, usando permeâmetro ao ar (Blaine) e as modificações e evolução do processo original são utilizados os procedimentos citados pela ASTM C-204 (1982) e NBR-7224 (1984).

Tendo em vista vários parâmetros como massa específica, porosidade e temperatura, atuarem na determinação da finura, através do permeâmetro de Blaine, é importante ter o conhecimento dessas interferências, que foram avaliadas por Marques e Rodrigues (1982).

2.4.7 – Método do Permeâmetro de Fisher

Esse método opera sob o mesmo princípio do permeâmetro de Blaine, isto é através de permeabilidade ao ar, porém, apresenta tecnologia operacional mais avançada. O princípio emprega o fato de que as partículas no percurso de um regulado fluxo de ar, afetarão aquele fluxo conforme seu tamanho, ou seja, uma corrente de ar flui mais rapidamente através de uma camada de pó grosso do que numa de igual volume de pó fino.

O permeâmetro de Fisher, (Gooden e Smith (1940)) em resumo, utiliza um tubo manométrico que mede a pressão resultante de um fluxo constante e de ar seco após perda de carga, através da amostra, sendo feita a leitura direta do diâmetro médio em um ábaco, através do nível manométrico. Esse aparelho apresenta possibilidade do estudo de amostra com a variação da compactação e utiliza ar seco, que evita fenômenos de higroscopicidade que conduzem a resultados errôneos. Contudo, esse método apresenta os mesmos inconvenientes do método de Blaine, isto é, o uso do padrão de permeabilidade conhecida, no

que resulta que todas as determinações feitas após a calibração são condicionadas ao padrão utilizado. Após determinação do diâmetro médio, a área específica (em m^2/g) é calculada pela equação 2.4.7.1:

$$Se = \frac{6}{D \times D_m} \quad (2.4.7.1)$$

onde:

D – é a massa específica em g/cm^3 ;

D_m – é o diâmetro médio em microns, sendo portanto as partículas consideradas como esférica.

A Tabela 2.5 apresenta dados de área específica de caulins do Nordeste brasileiro (Estado da Paraíba e Rio Grande do Norte) pelos métodos; granulométrico (sedimentação), permeâmetro de Blaine e permeâmetro de Fisher, obtidos por Ferreira et al.(1972).

Amostras	Métodos de Ensaio para Determinação de Área Específica						
	(*)		(**)		(**)		
	Método Granulométrico (m^2/g)		Fisher (m^2/g)		Blaine (m^2/g)		
	Diâmetro Médio de Mellor	Diâmetro Médio Aritmético	Diâmetro Médio Geométrico	Padrão de rubi Perfurado	Padrão de Cimento 0,342 (m^2/g)	Padrão de Caulim 8,1 (m^2/g)	Padrão de Caulim 15,6 (m^2/g)
RN-1	0,43	0,52	0,58	1,36	1,28	6,98	7,97
RN-3	0,44	0,51	0,58	1,64	1,47	8,32	9,18
A-1	0,50	0,60	0,70	2,11	1,99	10,8	12,4
A-2	0,44	0,55	0,60	1,93	1,68	9,20	10,6
A-3	0,50	0,61	0,71	2,11	1,82	9,90	11,3
PB-11	0,70	0,81	0,94	3,90	3,66	20,0	22,9
PB-12	0,50	0,62	0,70	1,87	1,75	9,35	11,6
PB-13	0,53	0,65	0,74	1,90	1,80	9,80	11,2
PB-14	0,52	0,62	0,68	1,93	1,79	9,80	11,2
PB-15	0,60	0,74	0,84	1,94	1,80	9,85	11,3

TABELA 2.5 - ÁREAS ESPECÍFICAS DE CAULINS DO NORDESTE BRASILEIRO PELOS MÉTODOS DE BLAINE, FISHER E GRANULOMÉTRICO

(*) Material tratado por via úmida em peneira ABNT N° 325 (0,044 mm).

(**) Material tratado por via úmida em peneira ABNT N° 325 (0,044 mm) e passado a seco em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm).

2.5 – Importância dos Cátions Trocáveis na Área Específica e nas Propriedades Tecnológicas das Argilas

Essa análise pela limitação de dados existentes na literatura está resumida as argilas esmectíticas.

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis, os seguintes: Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} ; o caso normal é o de esmectitas policatiônicas, com predominância de um cátion como o Na^+ nas bentonitas de Wyoming, Dakota do Sul, EUA, e Saskatchewan no Canadá, American Colloid (1963) ou Ca^{2+} nas bentonitas de Panther Creek, Mississipi, EUA, Sanders (1965). As propriedades do sistema coloidal "argila esmectítica + água" ou outros líquidos, como óleos vegetais, animais ou minerais, são essencialmente dependentes do cátion trocável predominantemente na argila e no teor de argilomineral montmorilonítico na argila como também de sua área específica como foi demonstrado por Williams e Colaboradores (1953), Nixon Weir (1957b) e Grim (1962).

Passemos agora a analisar o efeito de alguns cátions e da área específica nas propriedades tecnológicas das esmectitas.

Sódio - as esmectitas sódicas possuem a propriedade específica de permitir que moléculas de água possam se introduzir entre as camadas estruturais, expandindo-as a distâncias superiores a 22 Å, quando as distâncias interplanares são superiores a 40 Å, a interação eletrostática entre os cátions-sódios e as camadas estruturais, acham-se enfraquecidas pela distância e pelas moléculas dipolares de água, que além da destruição dos aglomerados, apresentam grande número de clivagens basais até individualizar as camadas estruturais 2:1 de 10 Å de espessura, Nixon e Weir (1957b) atingindo áreas específicas de até 800 m^2/g , método não especificado. Esse tremendo aumento de área específica produz sistemas coloidais muito viscosos e tixotrópicos, de grande valor industrial. Secando o sistema, as partículas se empilham de novo, reformando novas partículas ou agregados de esmectitas sódicas. Essa dispersão e agregação reversível até o nível das camadas estruturais das esmectitas ocorre apenas para

o caso de sódio e lítio, como cátions trocáveis, mesmo sendo monovalentes. As esmectitas sódicas têm pH alcalino em dispersão aquosa.

Cálcio e Magnésio - Por outro lado, se cálcio (ou magnésio) for o cátion trocável, (argilas cálcicas ou magnesianas), a película adsorvida na superfície dos argilomonerais é de água "muito rígida" isto é, com elevado grau de orientação ou cristalinidade, portanto, a água já pode exercer uma força de ligação apreciável em teores de água pequenos e médios. Cálcio (ou magnésio) trocável tende a manter as várias camadas cristalinas unidas pela maior carga em relação ao sódio. Além disso, o cálcio ou (magnésio) de maior carga elétrica, é mais fortemente adsorvido, levando a um valor do *potencial zeta que torna a partícula instável, o cálcio atuando, portanto, como agente floculante, tendo efeito oposto ao de clivagem isto é, ocorre a redução de área específica. O magnésio é considerado como cátion predominante das terras fuller Klinefelter e Hamlin (1957), entretanto, algumas terras fuller, da Geórgia e Flórida nos Estados Unidos são constituídas por argilominerais do grupo paligorskita que são ricos em magnésio no reticulado cristalino, Grim (1968).

Segundo Grim (1963) uma esmectita apresentando certo grau de substituição do alumínio por magnésio (de 4% a 5% de MgO) na folha octaédrica é mais facilmente ativável por tratamento ácido, para uso como descorante de óleos.

Hidrogênio - o íon H_3O^+ pode substituir todos os outros cátions; contudo, a esmectita ácida não é estável: o próton do hidroxônio, fixado ataca a camada octaédrica, liberando alumínio, ferro e magnésio, indo até a destruição total do reticulado cristalino com formação de ácido silícico. A ativação ácida serve para transformar a montmorilonita em montmorilonita ácida, pela substituição do sódio, potássio, cálcio e magnésio, pelo hidrogênio ou hidroxônio, e, para reduzir o teor de ferro e alumínio nessa ativação, parte do hidroxônio é substituído por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral; a ativação ácida serve também para aumentar a área específica, que por sua vez, eleva a capacidade de adsorção das argilas, sendo este processo bastante eficaz no descoramento de

*Potencial zeta é a diferença de potencial estabelecida entre as duas camadas rígidas de íons positivos e negativos.

óleos. As esmectitas de hidrogênio têm pH ácido em meio aquoso. Havendo outros cátions trocáveis fixados, o hidroxônio não ataca a folha octaédrica quando constitui até 10% de capacidade de troca de cátions total da esmectita policatiônica, Grim (1962).

Em síntese, verifica-se que os cátions trocáveis dos argilominerais são fatores determinantes para os usos industriais das argilas esmectitas, como também afetam bastante a área específica. As esmectitas sódicas naturais ou sintéticas são as únicas esmectitas que se dispersam espontaneamente (incham) em água (estado defloculado) dando géis tixotrópicos, a partir da concentração de 2% que têm valor industrial e apresentam grande área específica. As esmectitas saturadas com outros cátions acham-se floculadas em meio aquoso e não produzem géis tixotrópicos em concentração da ordem de 6% e apresentam pequena área específica. O poder descorante para óleos pode ser encontrado em esmectitas naturais (terras fuller) ou ser obtido artificialmente pela substituição de cálcio e ataque da camada octaédrica por hidrogênio ácido (ativação por HCl ou H₂SO₄) com aumento da área específica.

Kinter e Diamond (1958) pesquisando sobre área específica da argila Volclay aditivada com diversos cátions por adsorção de moléculas polares, através de resultados obtidos (vide Tabela 2.3), verificaram que:

- 1) as áreas específicas, interna e externa, da argila bentonita saturada com NH₄⁺ e K⁺ apresentaram valores extraordinariamente baixos, pois esses cátions mediante secagem a 110° C provocaram contração irreversível da estrutura, não permitindo sua expansão;
- 2) a argila bentonita saturada com Na⁺ apresentou área específica externa elevada, seguida de uma redução da interna; isso deve-se ao fato da forma lamelar muito fina da bentonita e o cátion Na⁺ ser bastante ativo como dispersante;
- 3) a bentonita saturada com cátions polivalentes apresentou relativa diminuição da área específica externa, seguido de aumento da interna. Ainda

pode-se verificar que as áreas específicas da bentonita saturada com Ca^{2+} e Fe^{2+} apresentaram comportamento semelhante, enquanto que a saturada com Mg^{2+} apresentou valor elevado de área específica interna na mesma faixa de valor obtido para a bentonita saturada com os cátions trivalentes Fe^{3+} e Al^{3+} . Estes resultados foram semelhantes àqueles obtidos anteriormente por Bower e Gschwend (1952) para a bentonita de Wyoming e por Orchiston (1955) para bentonita do Arizona.

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Introdução

Neste capítulo trataremos do detalhamento relativo aos materiais e métodos utilizados no decorrer desta pesquisa. Os materiais são amostras de argilas esmectíticas, "ball-clays" e caulins, provenientes do estado da Paraíba e são partes do acervo de amostras existentes no Laboratório de Cerâmica e Argila do Departamento de Engenharia Civil, C.C.T.; UFPb, Campina Grande-Paraíba. Os métodos de ensaio utilizados são; permeâmetro de Blaine segundo a ABNT (1966) e adsorção de azul de metileno descrito por Chen et al.(1974).

3.2 – Materiais

3.2.1 – Argilas Esmectíticas

São utilizadas seis amostras de argilas esmectíticas, provenientes da localidade de Bravo, Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande-Paraíba, sendo quatro amostras beneficiadas em laboratório e duas beneficiadas na indústria. As argilas esmectíticas beneficiadas em laboratório são designadas de "verde", "vermelha", "bofe" (em virtude da cor que apresentam no estado natural) e "sortida" por ser uma mistura de várias amostras. As argilas beneficiadas na indústria são designadas de "Socal" e "Drescon", sendo a "Socal" fornecida pela Indústria Socal Sódica S.N, situada na Rodovia BR-104, km-139, sítio Zé Velho, Queimadas-Paraíba e a argila "Drescon" fornecida pela Indústria Drescon 160, situada na Rodovia Boa Vista, Cabaceira-Paraíba, km-5, Boa Vista-Paraíba.

3.2.2 – Argilas Plásticas para Cerâmica Branca

São utilizadas duas amostra de argila plástica tipo "ball-clay", sendo uma beneficiada em laboratório e a outra beneficiada na indústria Armil Ltda, situada em Queimadas-Paraíba. A argila beneficiada em laboratório e a argila beneficiada na industrial são respectivamente designadas nesta pesquisa de "ball-clay" natural e "ball-clay" industrializada.

3.2.3 – Caulins

São utilizadas três amostras de caulins fornecidas pela Caulisa S.A, situada no Distrito Industrial do Município de Campina Grande-Paraíba, sendo uma amostra beneficiada em laboratório e duas beneficiadas na indústria. O caulim beneficiado em laboratório é designado de "caulim natural" e o caulins beneficiados na indústria são designados de "caulim industrializado I" e "caulim

industrializado II". Estes materiais foram anteriormente estudados por Ferreira (1972).

3.2.4 – Água

É utilizada água potável fornecida pela CAGEPA para o sistema de abastecimento de Campina Grande-Paraíba.

3.2.5 – Hidróxido de Cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Reagente analítico anidro, fabricado pela Merck, usado na forma de pó nas concentrações de 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca.

3.2.6 – Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)

Reagente analítico anidro, fabricado pela Química, Indústrias Químicas S.A, utilizado na forma de solução aquosa nas concentrações de 50, 100 e 150 meq/100 g de argila seca.

3.2.7 – Acetato de Cálcio ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$)

Reagente analítico, fabricado pela Quimibrás, Indústrias Químicas S.A, Rio de Janeiro, usado na forma de solução aquosa nas concentrações de 50, 100, 150 meq/100 g de argila seca.

3.2.8 – Acetato de Sódio ($\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Reagente analítico, fabricado pela Química Moderna, utilizado na forma de solução aquosa nas concentrações de 50, 100 e 150 meq/100g de argila seca.

3.3 – Tratamento das Amostras

3.3.1 – Tratamento Inicial

3.3.1.1 – Argilas Esmectíticas

As amostras de argilas esmectíticas; bofe, sortida, verde, vermelha são desagregadas em almofariz de porcelana e peneiradas a seco em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm) enquanto as amostras beneficiadas na indústria são simplesmente peneiradas a seco em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm).

3.3.1.2 – Argilas Plásticas para Cerâmica Branca

A argila designada nesta pesquisa por "ball-clay" natural é desagregada em almofariz de porcelana e peneirada em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm) enquanto a argila designada de "ball-clay" industrializada é simplesmente peneirada a seco em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm).

3.3.1.3 – Caulins

A amostra de caulim designado nesta pesquisa por "caulim natural" é beneficiada por via úmida em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm) com

objetivo de obter-se maior concentração da fração argila. Depois é seca ao ar, utilizando-se secador constituído por lâmpadas incandescentes que proporcionam temperatura em torno de 40° C, acelerando o processo de secagem. A seguir o caulim é desagregado em almofariz de porcelana e peneirado por via seca em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074). As amostras de caulim beneficiado na indústria simplesmente peneiradas por via seca em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm).

3.3.1.4 – Preparação dos Aditivos

Os aditivos são diluídos em soluções aquosas nas concentrações de 50, 100 e 150 meq/100 g de argila seca com exceção do hidróxido de cálcio, que é feita mistura a seco, pela baixa solubilidade do hidróxido de cálcio.

3.3.2 – Mistura

É feita a mistura argila-aditivo, onde os aditivos, com exceção do hidróxido de cálcio que é feita mistura a seco, são utilizados na forma de solução aquosa, nas concentrações de 50, 100 e 150 meq/100 g de argila seca.

3.3.3 – Cura

Após feita a mistura argila-aditivo, as amostras são curadas em câmara úmida a 100% UR e temperatura ambiente, por um período de sete dias. Após a cura as amostras são levadas para a estufa a 110° C por período de dois dias, sendo, a seguir, desagregadas em almofariz de porcelana e peneiradas a seco em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,074 mm) e submetidas aos ensaios de

determinação de área específica. As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 contêm os fluxogramas, mostrando as etapas de elaboração da pesquisa.

3.4 – Métodos de Ensaio

Utilizou-se nesta pesquisa os métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

3.4.1 – Método do Permeâmetro de Blaine

As áreas específicas são obtidas segundo o método MB-348 da ABNT, ABNT (1966). Usando-se como padrão amostra de cimento, fornecida pela Associação Brasileira de Cimento Portland, de área específica igual a 0,342 m²/g e massa específica igual a 3,24 g/cm³.

3.4.2 – Método de Adsorção de Azul de Metileno

As áreas específicas são obtidas segundo método descrito por Chen et al.(1974). Empregou-se para cálculo de área específica a seguinte equação:

$Se = C.T.C. \times \text{fator de conversão igual a } 7,8043$, com base em moléculas de azul de metileno assentadas com a face de 130 Å² nas condições recomendadas por Hange e Brindley (1970).

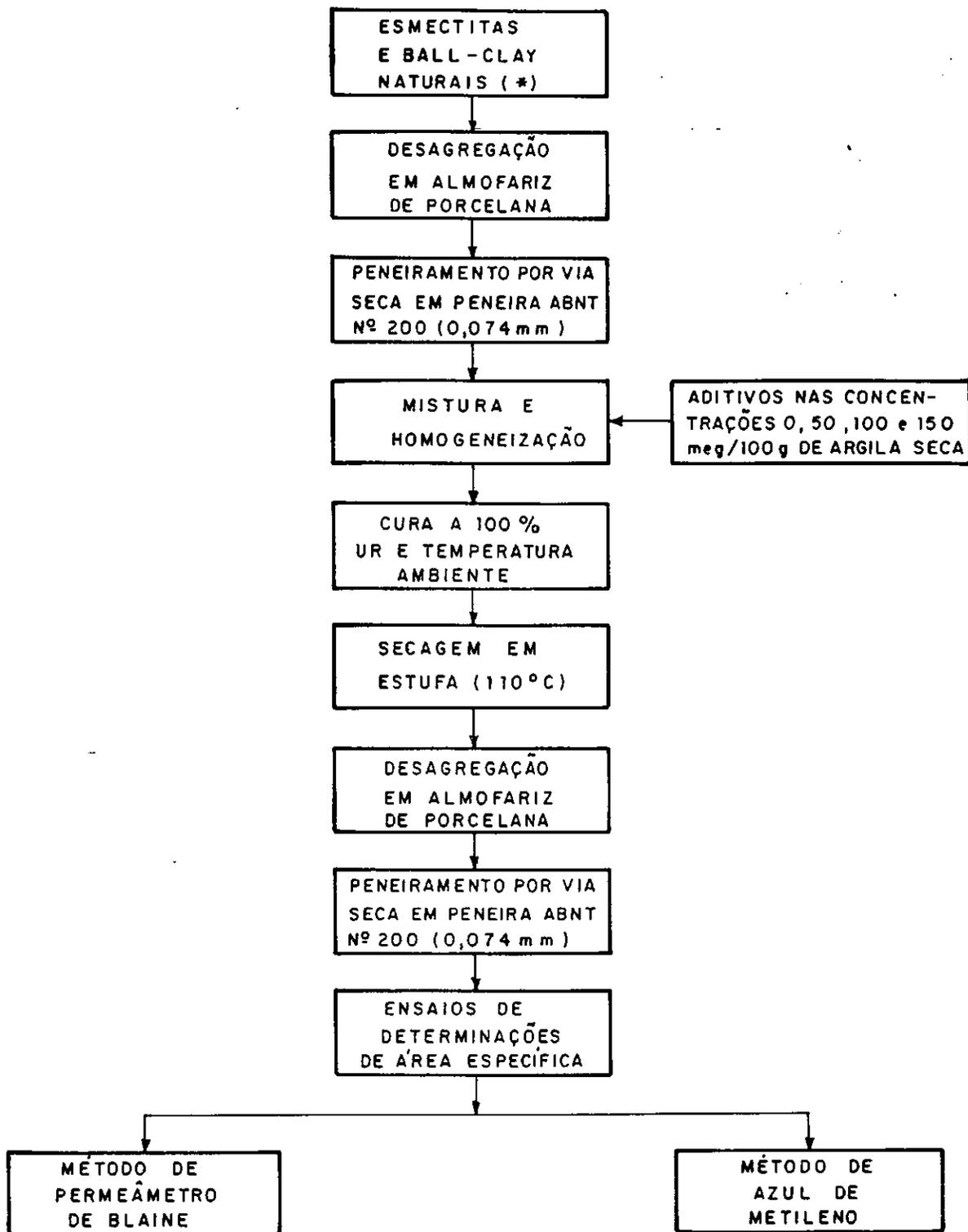


FIGURA 3.1 — FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO E DE DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA DE ARGILAS ESMECTÍICAS E BALL-CLAY NATURAIS .

(*) — A DESIGNAÇÃO NATURAL, REFERE-SE ÀS ARGILAS BENEFICIADAS EM LABORATÓRIO E SEM ADITIVOS.

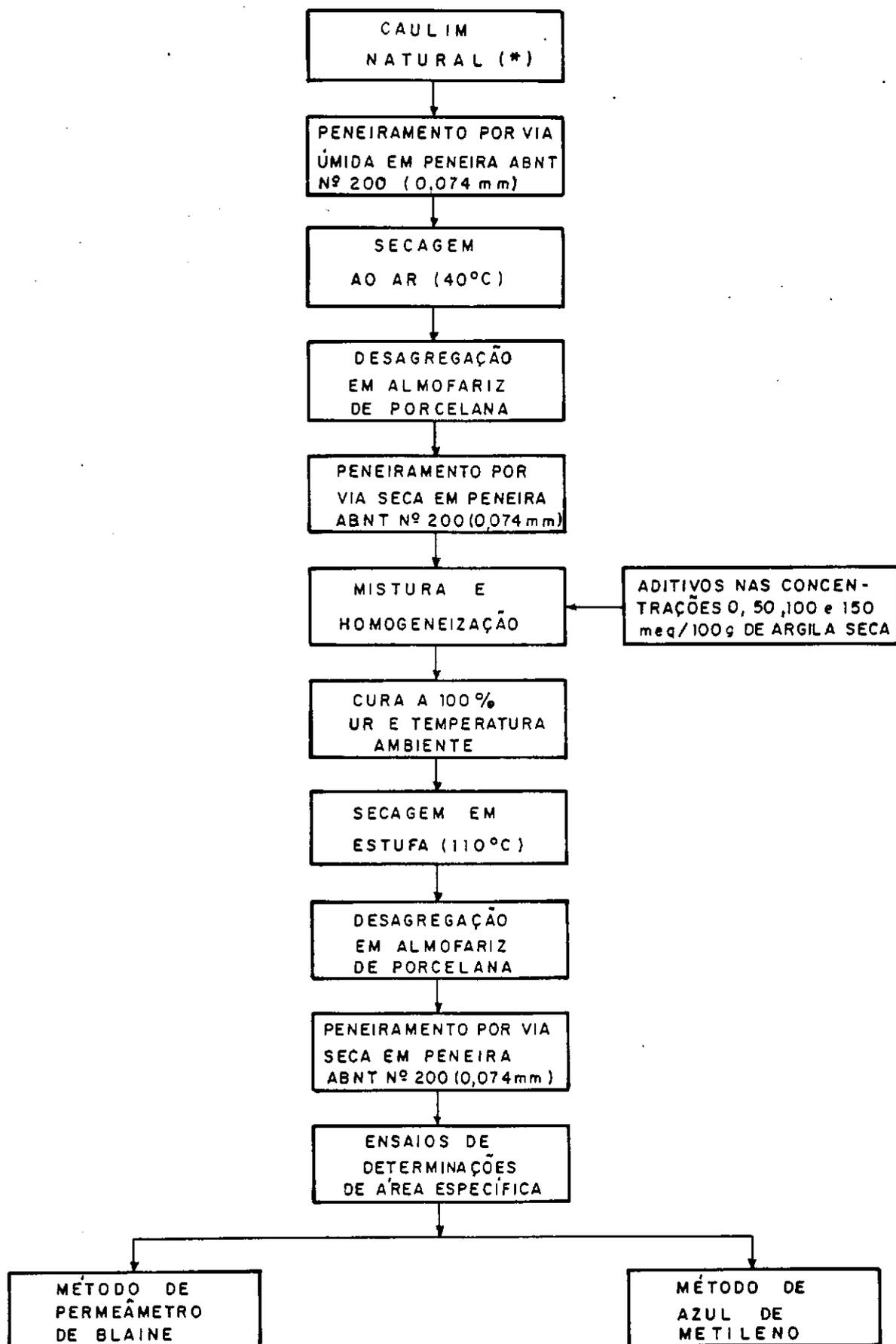


FIGURA 3.2 — FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO E DE DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA DE CAULIM NATURAL .

(*) — A DESIGNAÇÃO NATURAL, REFERE-SE AO CAULIM BENEFICIADO EM LABORATÓRIO E SEM ADITIVOS.

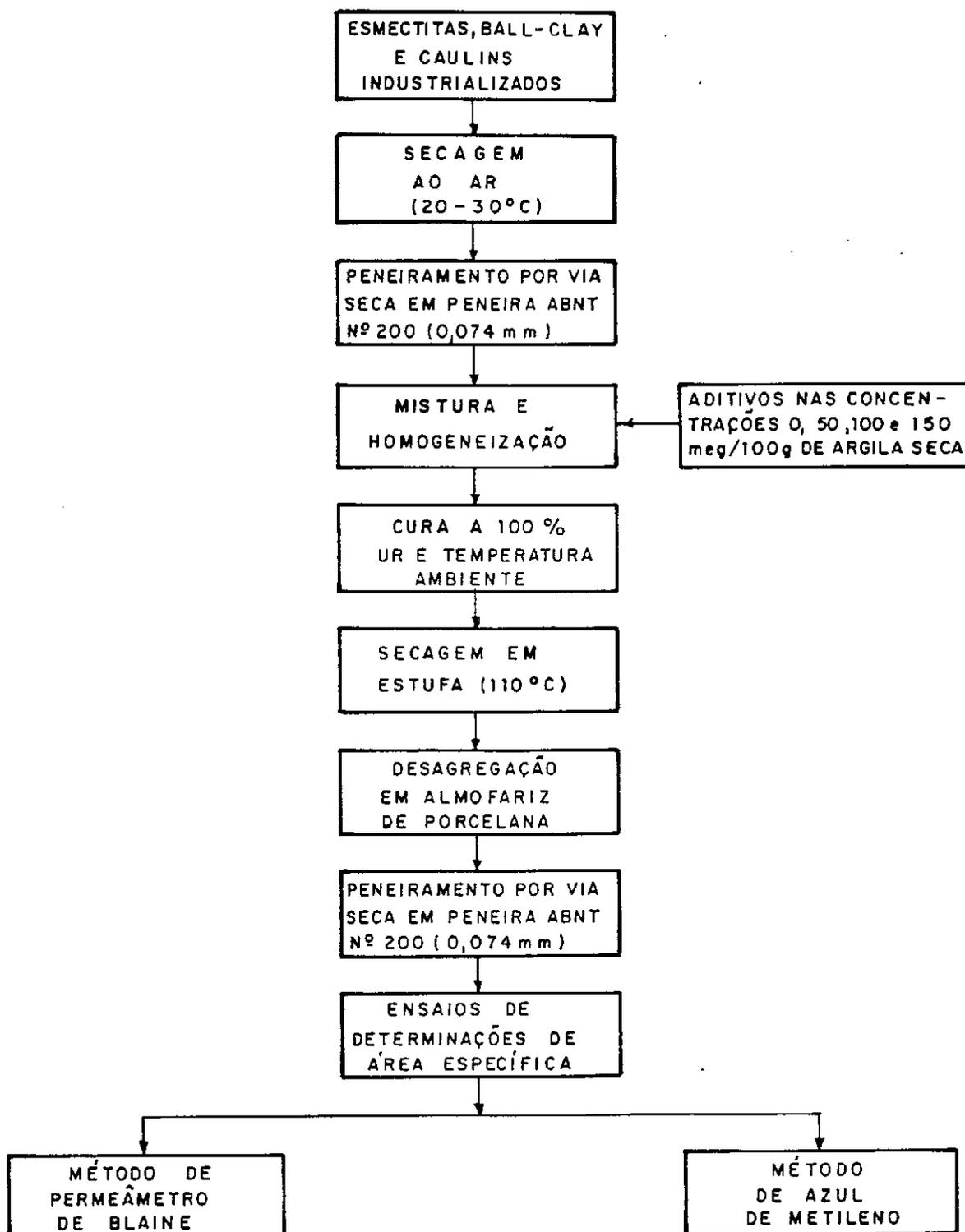


FIGURA 3.3 — FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO E DE DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA DE ARGILAS ESMECTÍICAS, BALL-CLAY E CAULINS INDUSTRIALIZADOS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1-Introdução

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos para as áreas específicas de argilas esmectíticas, argilas "ball-clays" e caulins da região Nordeste do Brasil no estado natural e aditivadas com 50, 100, 150 meq /100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

4.2- Área Específica

• 4.2.1- Argilas Esmectíticas

As Tabelas 4.1 e 4.2 assim como a Figura 4.1, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila esmectítica bofe no estado natural e aditivada com 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio,carbonato de

sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine de argila esmectítica bofe em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de 1,5 m²/g a 1,3 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de cálcio variam de 1,5 m²/g a 0,9 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de sódio variam de 1,5 m²/g a 0,7 m²/g. Podemos observar que a área específica apresenta redução acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica da argila bofe aditivada com hidróxido de cálcio que apresenta redução pouco significativa. Ainda pode-se observar que as áreas específicas da argila bofe aditivada com carbonato de sódio e acetato de cálcio apresentam faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno de argila esmectítica bofe em função dos teores de hidróxido de cálcio e acetato de cálcio variam de 62,4 m²/g a 31,2 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio apresentam valores constantes de 62,4 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de sódio variam de 62,4 m²/g a 46,8 m²/g. Podemos verificar redução pouco acentuada da área específica em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção do carbonato de sódio que não provoca redução. Ainda se observa que a área específica da argila bofe aditivada com hidróxido de cálcio e acetato de cálcio apresenta faixas de valores coincidentes.

As Tabelas 4.1 e 4.2 assim como a Figura 4.2, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila esmectítica sortida no estado natural e aditivada com 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio,

carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila esmectítica sortida em função dos teores de hidróxido de cálcio, acetato de cálcio e acetato de sódio variam de 1,0 m²/g a 0,7 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio variam de 1,0 m²/g a 0,4 m²/g. Podemos verificar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica da argila sortida aditivada com carbonato de sódio que apresenta redução bastante acentuada. Ainda pode-se observar que a área específica da argila sortida aditivada com hidróxido de cálcio, acetato de cálcio e acetato de sódio apresenta faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila sortida em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de 85,8 m²/g a 32,0 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio apresentam valores constantes de 85,8 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio variam de 85,8 m²/g a 39,0 m²/g e em função dos teores de acetato de sódio variam de 85,8 m²/g a 54,6 m²/g. Podemos verificar que a área específica apresenta redução acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica da argila sortida aditivada com carbonato de sódio que não apresenta redução. Ainda pode-se observar que o hidróxido de cálcio é o aditivo que provoca maior redução na área específica .

As Tabelas 4.1 e 4.2 assim como a Figura 4.3 , apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila esmectítica verde no estado natural e aditivada

com 50, 100, e 150 meq /100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila esmectítica verde em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de 1,0 m²/g a 0,6 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de cálcio variam de 1,0 m²/g a 0,5 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de sódio variam de 1,0 m²/g a 0,4 m²/g. Podemos verificar que a área específica apresenta redução bastante acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica da argila verde aditivada com hidróxido de cálcio que apresenta redução pouco acentuada.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila esmectítica verde em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de 101,4 m²/g a 46,8 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio variam de 101,4 m²/g a 39,0 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio variam 101,4 m²/g a 31,2 m²/g e em função dos teores de acetato de sódio variam de 101,4 m²/g a 54,6 m²/g. Podemos verificar que a área específica apresenta redução bastante acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, sendo o acetato de cálcio o aditivo que provoca maior redução na área específica.

As Tabelas 4.1 e 4.2 assim como a Figura 4.4, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila esmectítica vermelha no estado natural e aditivada com 50, 100, 150 meq /100 g de argila seca de hidróxido de cálcio,

carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila vermelha em função dos teores de hidróxido de cálcio apresentam valores constantes de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de cálcio variam de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de sódio variam de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos observar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, ou não apresenta, no caso da área específica da argila vermelha aditivada com hidróxido de cálcio.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila esmectítica vermelha em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de $93,6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $62,4 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio variam de $93,6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $39,0 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio e acetato de sódio variam de $93,6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $54,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos observar que a área específica apresenta redução acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica da argila esmectítica aditivada com hidróxido de cálcio que apresenta redução pouco acentuada. Ainda pode-se constatar que a área específica da argila esmectítica vermelha aditivada com acetato de cálcio e acetato de sódio apresenta faixas de valores coincidentes.

As Tabelas 4.1 e 4.2 assim como a Figura 4.5 apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila esmectítica Socal industrializada no estado natural e aditivada com 50, 100, e 150 meq /100 g de argila seca de hidróxido de

cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila esmectítica Socal industrializada em função dos teores de hidróxido de cálcio e acetato sódio variam de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de cálcio variam de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos observar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos. Ainda pode-se constatar que a área específica da argila esmectítica Socal industrializada aditivada com hidróxido de cálcio e acetato de sódio apresenta faixas de valores coincidentes, o mesmo ocorrendo com a argila esmectítica Socal industrializada aditivada com carbonato de sódio e acetato de cálcio.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila esmectítica Socal industrializada em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de $109,2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $54,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de cálcio variam de $109,2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $46,8 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de sódio variam de $109,2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $39,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos verificar que a área específica apresenta redução bastante acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, sendo o acetato de sódio o aditivo que provoca maior redução na área específica. Ainda pode-se constatar que a área específica da argila esmectítica Socal industrializada aditivada com carbonato de sódio acetato de cálcio apresenta faixas de valores coincidentes.

As Tabelas 4.1 e 4.2 assim como a Figura 4.6, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila esmectítica Drescon industrializada no estado

natural e aditivada com 50, 100, e 150 meq /100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila esmectítica Drescon industrializada em função dos teores de hidróxido de cálcio e acetato de cálcio variam de 0,7 m²/g a 0,4 m²/g enquanto que em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de sódio variam de 0,7 m²/g a 0,3 m²/g. Podemos observar que a área apresenta redução acentuada em função dos teores dos aditivos. Ainda pode-se verificar que a área específica da argila esmectítica Drescon industrializada aditivada com hidróxido de cálcio e acetato de cálcio apresenta faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila esmectítica Drescon industrializada em função dos teores de hidróxido de cálcio, acetato de cálcio e acetato de sódio variam de 85,8 m²/g a 39,0 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio variam de 85,8 m²/g a 31,2 m²/g. Podemos observar que a área específica apresenta redução bastante acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, sendo o carbonato de sódio o aditivo que provoca maior redução na área específica. Ainda pode-se evidenciar que a área específica da argila esmectítica Drescon industrializada aditivada com hidróxido de cálcio, acetato de cálcio e acetato de sódio apresenta faixas de valores coincidentes.

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos observamos que as áreas específicas das argilas esmectíticas apresentam reduções em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção das argilas esmectíticas bofe, sortida, aditivadas com carbonato de sódio pelo método de adsorção de azul de metileno, e vermelha aditivada com hidróxido de cálcio, pelo método do

permeâmetro de Blaine que não apresentam variações nas áreas específicas. Ainda podemos observar que as maiores variabilidades ocorrem com o método de adsorção de azul de metileno, sendo as argilas esmectíticas; verde aditivada com carbonato de sódio e acetato de cálcio, Socal industrializada aditivada com acetato de sódio, Drescon industrializada aditivada com carbonato de sódio e sortida aditivada com hidróxido de cálcio, as que apresentam maiores reduções de áreas específicas. Pode-se ainda verificar que pelo método de Blaine, as argilas esmectíticas que apresentam maiores reduções de áreas específicas são: bofe aditivada com acetato de sódio, sortida aditivada com carbonato de sódio, verde aditivada com acetato de sódio e Drescon aditivada com carbonato de sódio e acetato de sódio.

4.2.2- Argilas Plásticas para Cerâmica Branca

As Tabelas 4.3 e 4.4 assim como a Figura 4.7, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas das argilas "ball-clays" no estado natural e aditivada com 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila "ball-clay" natural em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio variam de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio variam de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de acetato de sódio variam de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos verificar que a área

específica apresenta aumento em função do aumento dos teores dos aditivos, tendo o acetato de cálcio e acetato de sódio provocado aumento mais acentuado.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila "ball-clay" natural em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de $71,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $76,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio variam de $71,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $78,0 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio variam de $71,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $79,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de acetato de sódio variam de $71,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $87,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos observar que a área específica apresenta aumento pouco acentuado em função do aumento dos teores dos aditivos.

As Tabelas 4.3 e 4.4 assim como a Figura 4.8, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas da argila "ball-clay" industrializada e aditivada com 50, 100, 150 meq / 100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine da argila "ball-clay" industrializada em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio variam de $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio e acetato de sódio variam de $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos observar que a área específica apresenta aumento pouco acentuado em função do aumento dos teores dos aditivos. Ainda pode-se verificar que as áreas específicas da argila "ball-clay" industrializada aditivada com acetato de cálcio e acetato de sódio apresentam faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno da argila "ball-clay" industrializada em função dos teores de hidróxido de cálcio apresentam valores constantes de $43,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de carbonato de sódio variam de $43,7 \text{ m}^2/\text{g}$ a $45,3 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio variam de $43,7 \text{ m}^2/\text{g}$ a $49,9 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de acetato de sódio variam de $43,7 \text{ m}^2/\text{g}$ a $45,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos observar que a área específica apresenta aumento pouco acentuado em função do aumento dos teores dos aditivos.

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos verifica-se, que as áreas específicas da argila "ball-clay" apresentam aumento em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da argila "ball-clay" industrializada aditivada com hidróxido de cálcio, pelo método de adsorção de azul metileno que não apresenta variação na área específica. Ainda podemos evidenciar que as maiores variabilidades ocorrem com o método do permeâmetro de Blaine, sendo a argila "ball-clay" natural aditivada com acetato de cálcio e acetato de sódio a que apresenta aumento mais acentuado de área específica. Em resumo, verifica-se que a argila "ball-clay" natural é que apresenta maior aumento de área específica em função do aumento dos teores dos aditivos.

4.2.3- Caulins

As Tabelas 4.3 e 4.4 assim como a Figura 4.9, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas do caulim natural e aditivado com 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine do caulim natural em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de 1,8 m²/g a 1,7 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio e acetato de cálcio variam de 1,8 m²/g a 1,6 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de sódio variam de 1,8 m²/g a 1,4 m²/g. Podemos observar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos. Ainda pode-se verificar que a área específica do caulim natural aditivado com carbonato de sódio e acetato de cálcio apresenta faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno do caulim natural em função dos teores de hidróxido de cálcio e acetato de sódio variam de 26,5 m²/g a 24,9 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio variam de 26,5 m²/g a 25,2 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato cálcio variam de 26,5 m²/g a 21,8 m²/g. Podemos verificar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos. Observa-se ainda que a área específica do caulim natural aditivado com hidróxido de cálcio e acetato de sódio apresenta faixas de valores coincidentes.

As Tabelas 4.3 e 4.4 assim como a Figura 4.10, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas do caulim industrializado I no estado natural e aditivado com 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, determinadas pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine do caulim industrializado I em função dos teores de

hidróxido de cálcio e acetato de cálcio variam de 2,4 m²/g a 2,1 m²/g enquanto que em função dos teores de carbonato de sódio variam de 2,4 m²/g a 2,3 m²/g e em função dos teores de acetato de sódio variam de 2,4 m²/g a 1,7 m²/g. Podemos observar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, tendo o acetato de sódio provocado maior redução. Verifica-se ainda que a área específica do caulim industrializado I aditivado com hidróxido de cálcio e acetato de cálcio apresenta faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul metileno do caulim industrializado I em função dos teores de hidróxido de cálcio variam de 29,6 m²/g a 24,9 m²/g e em função dos teores de carbonato de sódio variam de 29,6 m²/g a 23,4 m²/g enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio e acetato de sódio variam de 29,6 m²/g a 20,3 m²/g. Podemos verificar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica do caulim industrializado I aditivado com acetato de cálcio e acetato de sódio que apresenta redução bastante acentuada.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 assim como a Figura 4.11, apresentam os valores obtidos para as áreas específicas do caulim industrializado II no estado natural e aditivado com 50, 100, e 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine do caulim industrializado II em função dos teores de hidróxido de cálcio e acetato de cálcio variam de 2,6 m²/g a 2,1 m²/g enquanto

que em função dos teores de carbonato de sódio variam de $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e em função dos teores de acetato de sódio variam de $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos verificar que a área específica apresenta redução pouco acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica do caulim industrializado II aditivado com carbonato de sódio e acetato de sódio que apresenta redução bastante acentuada. Observa-se ainda que a área específica do caulim industrializado II aditivado com hidróxido de cálcio e acetato de cálcio apresenta faixas de valores coincidentes.

Os resultados obtidos para as áreas específicas determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno do caulim industrializado II em função dos teores de hidróxido de cálcio e carbonato de sódio variam de $32,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $23,4 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que em função dos teores de acetato de cálcio e acetato de sódio variam de $32,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $21,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Podemos verificar que a área específica apresenta redução acentuada em função do aumento dos teores dos aditivos. Ainda observa-se que a área específica do caulim industrializado II aditivado com hidróxido de cálcio e carbonato de sódio apresenta faixas de valores coincidentes, o mesmo ocorrendo com o caulim industrializado II aditivado com acetato de cálcio e acetato de sódio.

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos verifica-se que, as áreas específicas dos caulins apresentam reduções pouco acentuadas em função do aumento dos teores dos aditivos. Ainda observa-se que as áreas específicas apresentam reduções similares pelo método do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno. Pelo método do permeâmetro de Blaine os caulins que apresentam maiores reduções de áreas específicas são: caulim industrializado I e II aditivados com acetato de sódio e caulim industrializado II aditivado com carbonato de sódio. Pelo método de adsorção de azul de metileno os caulins que

apresentam maiores reduções de áreas específicas são: caulim industrializado II em função do aumento dos teores dos aditivos e caulim industrializado I aditivado com acetato de cálcio e acetato de sódio. Em resumo, verifica-se que os caulins industrializados são os que apresentam maiores reduções de áreas específicas, e o natural menores reduções em função do aumento dos teores dos aditivos.

Numa análise conjunta dos resultados obtidos, verifica-se que as argilas esmectíticas e os caulins geralmente apresentam redução de área específica em função do aumento dos teores de aditivos. No caso específico das argilas plásticas para cerâmica branca, geralmente as áreas específicas apresentam um aumento em função do aumento dos teores de aditivos, havendo alguns casos em que esta variação é desprezível. A partir das informações existentes na literatura consultada seria de se esperar, com base nos experimentos de área específica, através de moléculas polares, Kinter e Diamond (1958), que os cátions defloculantes tal como o sódio*, promovessem aumento de área específica externa, pelo efeito de defloculação e redução de área específica interna, pelo fato da distância interplanar ser pouco menor do que 14 Å. No caso específico do cátion K^+ essa distância é da ordem de 10 Å, ficando a área específica interna ainda menor. No caso de cátions di* e trivalentes a área específica externa seria reduzida por flocculação e a interna aumentada pelo aumento da distância interplanar. No caso das esmectitas o efeito global nas duas áreas é que cátions defloculantes tendem a reduzir a área específica total, pois a contribuição da área específica externa é bem menor do que a interna, enquanto que o efeito global

* Na^+ – 12,5 Å – 1 camada de água.

* Ca^{2+} – 14,5 Å a 15,5 Å – 2 camadas de água.

dos cátions flocculantes é o de aumentar a área específica total, pois a contribuição da área específica interna é de grande magnitude. Com esse mesmo raciocínio conduzindo as argilas cauliniticas (caulins e ball-clays) que não apresentam área específica interna, teriam seu efeito sentido na área específica externa, havendo aumento sob o efeito de defloculantes e redução com flocculantes. A não confirmação desses mecanismos formulados, quando da determinação da área específica pelo uso de moléculas polares, leva-nos à formulação de hipóteses, que possam justificar as tendências obtidas quando do uso do permeâmetro de Blaine e do azul de metileno. O suporte teórico relativo a esses dois métodos não menciona a existência dos dois tipos de área (externa e interna) havendo, portanto, a necessidade de pesquisas para aclarar esse fato. Por outro lado, trabalhos realizados anteriormente Pedroso (1991), Pedroso, Machado e Ferreira (1989) evidenciam que no caso de argilas esmectíticas, há tendência para certas amostras apresentarem-se na forma flocculada gel, após tratamento com carbonato de sódio com concentrações acima de 35 meq/100 g de argila seca, que ocorre de forma bem definida acima de 55 meq/100 g de argila seca, com tendência à viscosidade plástica (V.P.) ficar próxima de zero. Isso indica, que mesmo nas argilas esmectíticas que apresentam capacidade de troca de cátions (C.T.C.) na faixa de 80 a 150 meq/100 g de argila seca, problemas de flocculação com concentrações podem surgir acima de 35 meq/100 g de argila seca. Podendo-se formular a seguinte possibilidade: com flocculações crescentes, causadas por excesso de defloculantes ou flocculantes, haveria redução de área específica externa, enquanto que a interna permaneceria constante, havendo efeito global de redução de área específica para os teores estudados que são de 50, 100 e 150 meq/100 g de argila seca. No caso específico dos caulins, isso também se verifica, pois só se tem área específica externa e uma capacidade de troca de cátions (C.T.C.) muito baixa, fazendo com que os teores de aditivos

estudados causem floculação por excesso, mesmo no caso de defloculantes ou quando o uso de floclulantes. Quando se tenta abordagem semelhante para as argilas plásticas para cerâmica branca (ball-clays) não se têm bons resultados, pois nesse caso surgem os colóides protetores, resultantes da matéria orgânica, que é um constituinte normal das argilas plásticas para cerâmica branca, com capacidade de troca de cátions (C.T.C.) variando de 100 a 500 meq/100 g, bloqueando e dificultando os fenômenos de troca. Esse bloqueio faria com que somente quantidades mínimas de defloculantes chegassem à superfície dos cristais de caulinita, promovendo defloculação com aumento de área específica. Esse efeito bloqueador da matéria orgânica, frente aos defloculantes já foi anteriormente citado por Angeleri(1972) quando da formulação de barbotinas para grés sanitário. Devemos ainda mencionar com base nos estudos de Cardoso e Angeleri (1980) que os complexos com matéria orgânica são mais ou menos dissociados pelo aumento do pH, na presença de cátions alcalinos. Este fato contribuiria para o aumento da área específica das ball-clays, quando tratadas com defloculantes na forma de carbonato de sódio e acetato de sódio. Resta, finalmente, o problema do aumento da área específica das ball-clays, quando da adição de floclulantes na forma de hidróxido de cálcio e acetato de cálcio, tendo como justificativa plausível que o efeito da dissociação acima mencionado conduziria ao aumento da área específica, com valores numericamente superiores às reduções que haveriam nos valores de área específica dos argilominerais pela floculação, resultando globalmente num aumento da área específica. Para que essas dúvidas sejam dirimidas, deve-se estender a presente pesquisa de forma a considerar teores de 10 a 50 meq/100 g de argila seca com intervalos de 10 meq/100 g de argila seca. Devendo ser incluídas determinações de capacidade de troca de cátions (C.T.C.), cátions trocáveis (C.T.) e matéria orgânica, no caso específico de argilas plásticas para cerâmica branca. Determinação através da

difração de raios-X seriam de muita utilidade de forma a determinar a variação da distância interplanar em função do tipo de aditivo.

A premissa simplista do efeito de aditivos defloculantes e floculantes sobre a área específica não foi confirmada, havendo muitos pontos para serem aclarados em pesquisas futuras.

Amostras	Concentração dos Aditivos (meq/100g)	Aditivos e Métodos de Determinação de Área Específica			
		Blaine (m^2/g) P. Cimento 0,342 (m^2/g)		Azul de metileno (m^2/g) Molécula A.M. 130 Å ² (m^2/g)	
		$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3
Esmectita Bofe Natural	0,0	1,5	1,5	62,4	62,4
	50,0	1,5	1,2	46,8	62,4
	100,0	1,3	1,0	39,0	62,4
	150,0	1,3	0,9	31,2	62,4
Esmectita Sortida Natural	0,0	1,0	1,0	85,8	85,8
	50,0	0,9	0,5	54,6	85,8
	100,0	0,9	0,5	46,8	85,8
	150,0	0,7	0,4	32,0	85,8
Esmectita Verde Natural	0,0	1,0	1,0	101,4	101,4
	50,0	0,8	0,6	78,0	85,8
	100,0	0,7	0,5	54,6	46,0
	150,0	0,6	0,5	46,8	39,0
Esmectita Vermelha Natural	0,0	0,4	0,4	93,6	93,6
	50,0	0,4	0,4	78,0	78,0
	100,0	0,4	0,4	70,2	62,4
	150,0	0,4	0,3	62,4	39,0
Esmectita Socal Industrial	0,0	0,8	0,8	109,2	109,2
	50,0	0,7	0,6	78,0	85,8
	100,0	0,7	0,5	70,2	70,2
	150,0	0,6	0,5	54,6	46,8
Esmectita Drescon Industrial	0,0	0,7	0,7	85,8	85,8
	50,0	0,6	0,5	54,6	54,6
	100,0	0,5	0,4	45,8	39,0
	150,0	0,4	0,3	39,0	31,2

TABELA 4.1 – ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DE ARGILAS ESMECTÍTICAS TRATADAS COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATO DE SÓDIO

Amostras	Concentração dos Aditivos (meq/100g)	Aditivos e Métodos de Determinação de Área Específica			
		Blaine (m^2/g) P. Cimento 0,342 (m^2/g)		Azul de metileno (m^2/g) Molécula A.M. 130 Å ² (m^2/g)	
		(CH ₃ COO) ₂ Ca	CH ₃ COONa	(CH ₃ COO) ₂ Ca	CH ₃ COONa
Esmectita	0,0	1,5	1,5	62,4	62,4
Bofe	50,0	1,1	1,3	54,6	62,4
Natural	100,0	0,9	1,0	46,8	54,6
	150,0	0,9	0,7	31,2	46,8
Esmectita	0,0	1,0	1,0	85,8	85,8
Sorúda	50,0	0,8	0,8	70,2	78,0
Natural	100,0	0,8	0,7	54,6	70,2
	150,0	0,7	0,7	39,0	54,6
Esmectita	0,0	1,0	1,0	101,4	101,4
Verde	50,0	0,7	0,7	70,2	78,0
Natural	100,0	0,7	0,6	54,6	70,2
	150,0	0,5	0,4	31,2	54,6
Esmectita	0,0	0,4	0,4	93,6	93,6
Vermelha	50,0	0,4	0,4	78,0	78,0
Natural	100,0	0,3	0,4	62,4	62,4
	150,0	0,3	0,2	54,6	54,6
Esmectita	0,0	0,8	0,8	109,2	109,2
Socal	50,0	0,6	0,7	85,8	62,4
Industrial	100,0	0,6	0,7	62,4	46,8
	150,0	0,5	0,6	46,8	39,0
Esmectita	0,0	0,7	0,7	85,8	85,8
Drescon	50,0	0,7	0,5	62,4	70,2
Industrial	100,0	0,5	0,5	54,6	46,8
	150,0	0,4	0,3	39,0	39,2

TABELA 4.2 – ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DE ARGILAS ESMECTÍTIAS TRATADAS COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO

Amostras	Concentração dos Aditivos (meq/100g)	Aditivos e Métodos de Determinação de Área Específica			
		Blaine (m^2/g) P. Cimento 0,342 (m^2/g)		Azul de metileno (m^2/g) Molécula A.M. 130 Å ² (m^2/g)	
		$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3
Ball-Clay Natural	0,0	1,0	1,0	71,8	71,8
	50,0	1,5	1,1	73,4	73,4
	100,0	1,6	1,3	74,5	76,5
	150,0	1,7	1,5	76,5	78,0
Ball-Clay Industrializada	0,0	1,4	1,4	43,7	43,7
	50,0	1,4	1,5	43,7	43,7
	100,0	1,5	1,7	43,7	44,0
	150,0	1,6	1,9	43,7	45,3
Caulim Natural	0,0	1,8	1,8	26,5	26,5
	50,0	1,7	1,8	26,5	26,5
	100,0	1,7	1,7	25,0	25,6
	150,0	1,7	1,6	24,9	25,2
Caulim Industrializado I	0,0	2,4	2,4	29,6	29,6
	50,0	2,3	2,2	28,0	26,3
	100,0	2,2	2,2	27,0	24,9
	150,0	2,1	2,3	24,9	23,4
Caulim Industrializado II	0,0	2,6	2,6	32,8	32,8
	50,0	2,4	2,4	28,0	26,5
	100,0	2,3	2,3	24,9	24,9
	150,0	2,1	1,8	23,4	23,4

TABELA 4.3 – ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DE ARGILAS (BALL-CLAYS E CAULINS) TRATADAS COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATO DE SÓDIO

Amostras	Concentração dos Aditivos (meq.100g)	Aditivos e Métodos de Determinação de Área Específica			
		Blaine (m^2/g)		Azul de metileno (m^2/g)	
		P. Cimento 0,342 (m^2/g)		Molécula A.M. 130 Å ² (m^2/g)	
		(CH_3COO) ₂ Ca	CH ₃ COONa	(CH_3COO) ₂ Ca	CH ₃ COONa
Ball-Clay Natural	0,0	1,0	1,0	71,8	71,8
	50,0	1,5	1,6	73,4	76,5
	100,0	1,7	1,8	76,5	79,6
	150,0	1,8	1,9	79,6	87,4
Ball-Clay Industrializada	0,0	1,4	1,4	43,7	43,7
	50,0	1,5	1,5	43,3	44,0
	100,0	1,5	1,6	46,8	44,0
	150,0	1,7	1,7	49,9	45,0
Caulim Natural	0,0	1,8	1,8	26,5	26,5
	50,0	1,7	1,7	24,9	26,5
	100,0	1,7	1,5	23,4	26,5
	150,0	1,6	1,4	21,8	24,9
Caulim Industrializado I	0,0	2,4	2,4	29,6	29,6
	50,0	2,2	2,2	26,5	25,6
	100,0	2,1	2,1	23,4	23,4
	150,0	2,1	1,7	20,3	20,3
Caulim Industrializado II	0,0	2,6	2,6	32,8	32,8
	50,0	2,3	2,3	28,1	25,7
	100,0	2,2	2,1	24,9	24,9
	150,0	2,1	1,7	21,8	21,8

TABELA 4.4 – ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DE ARGILAS (BALL-CLAYS E CAULINS) TRATADAS COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO

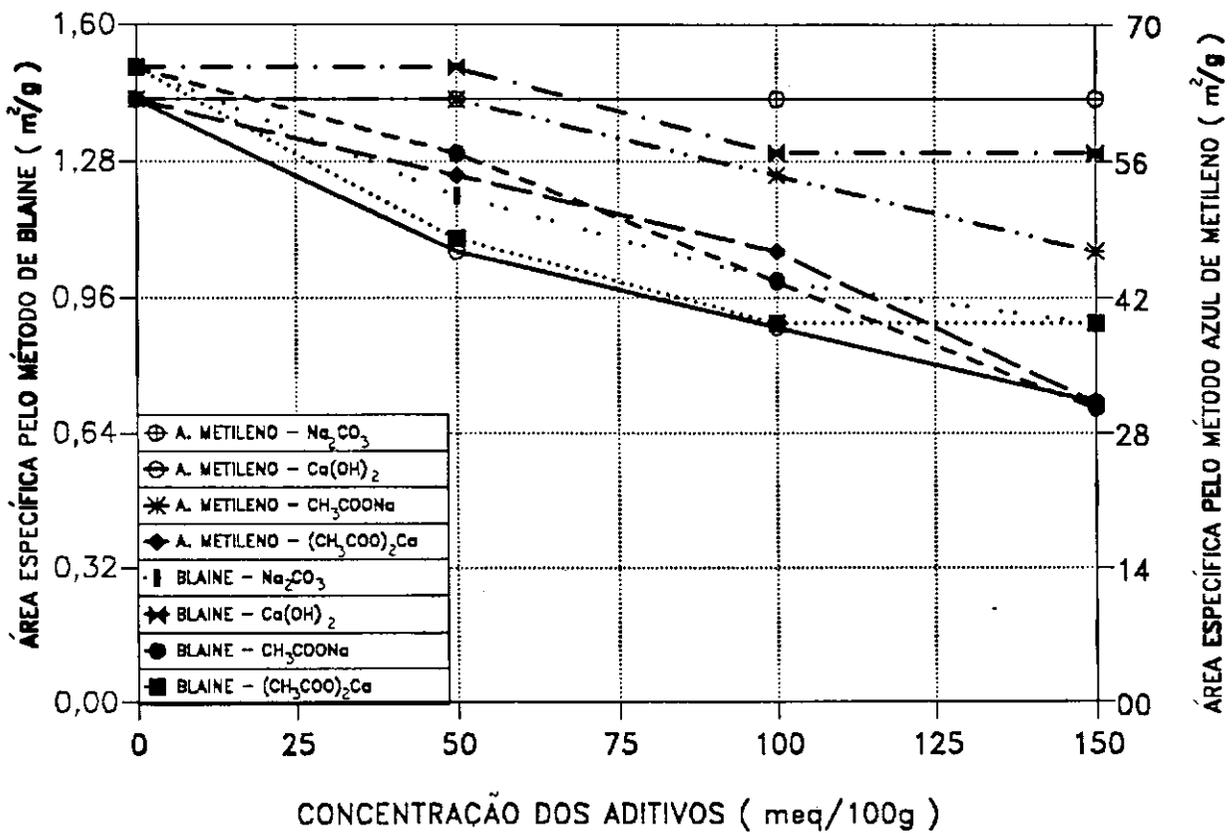


FIGURA 4.1 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA BOFE TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO

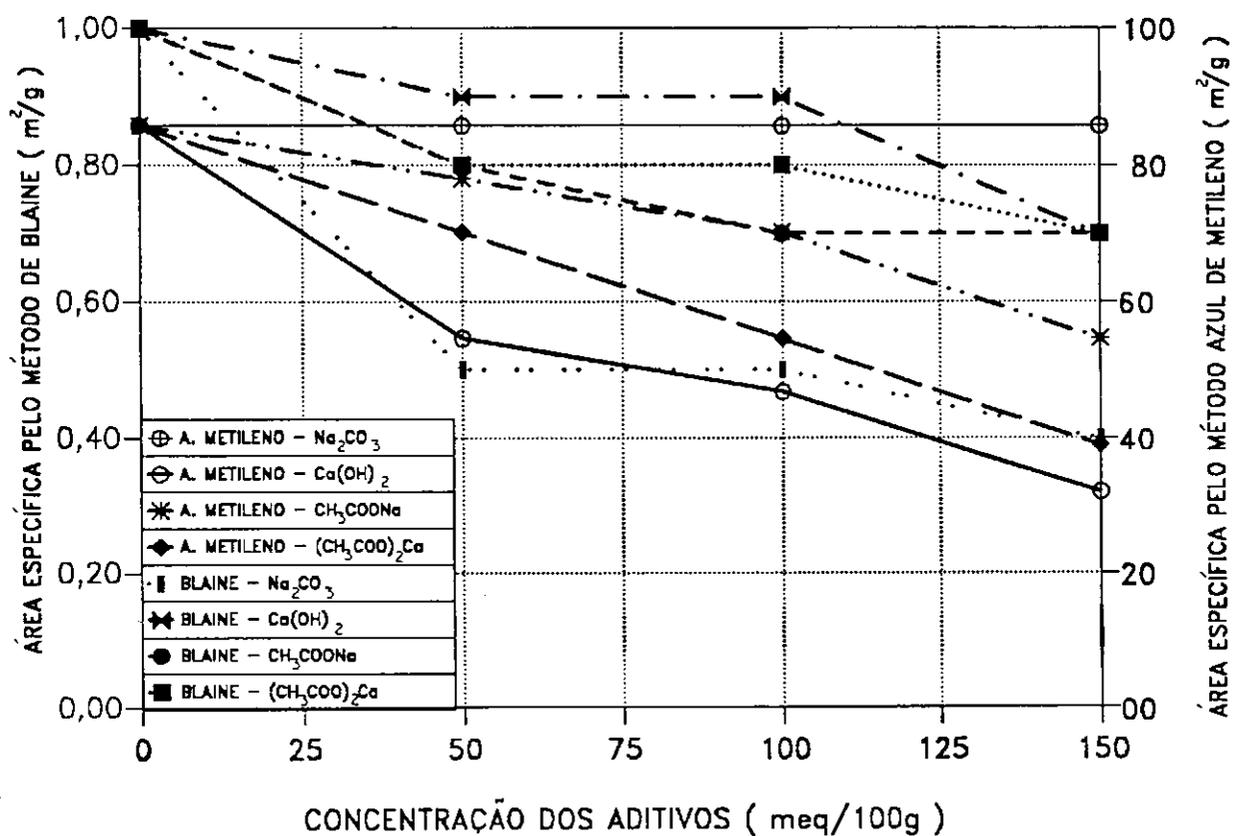


FIGURA 4.2 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA SORTIDA TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO

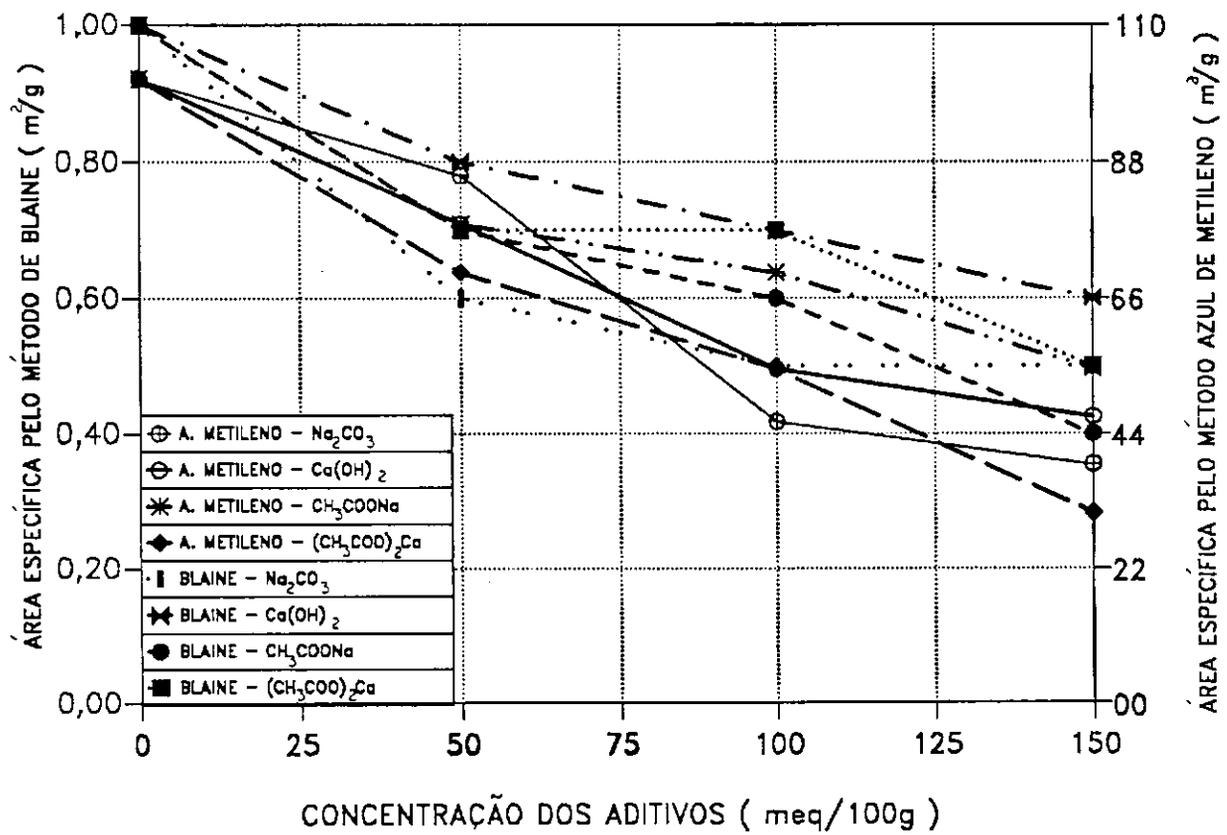


FIGURA 4.3 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA VERDE TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO

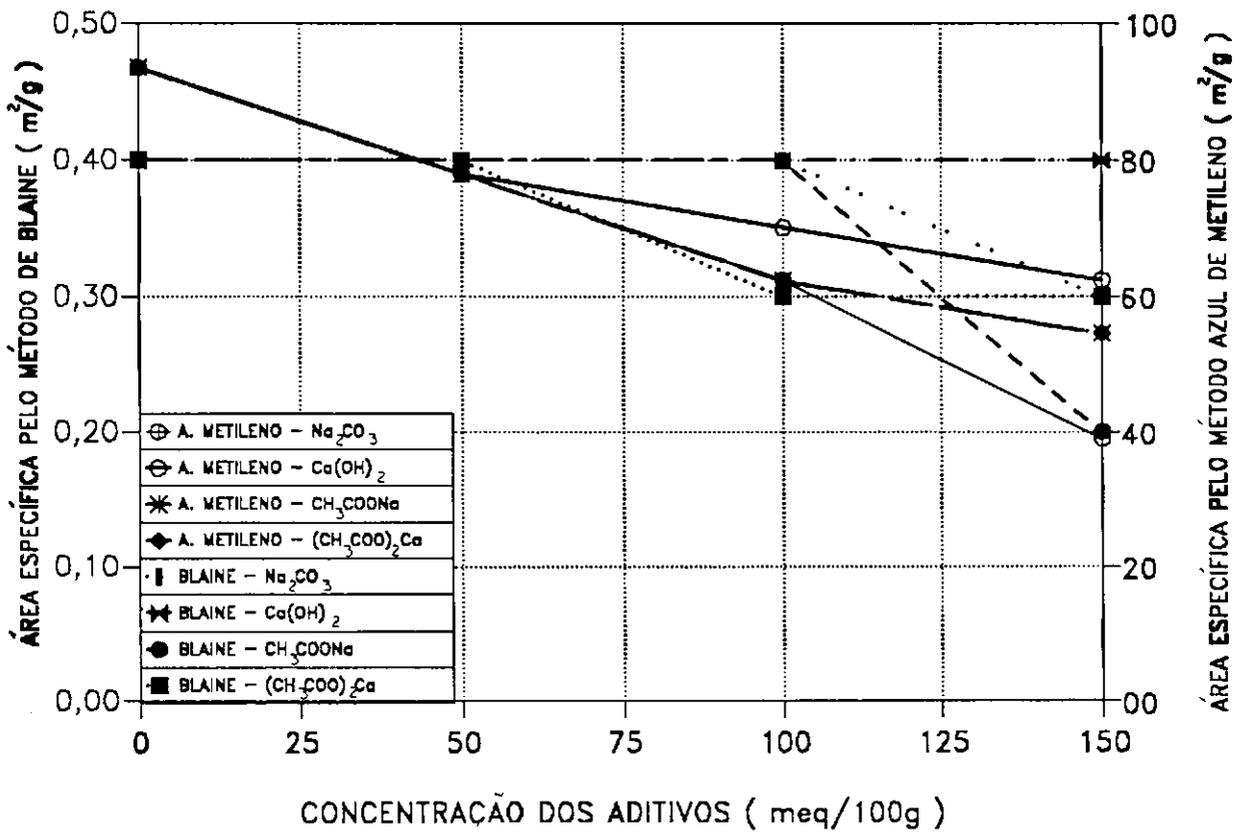


FIGURA 4.4 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA VERMELHA TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

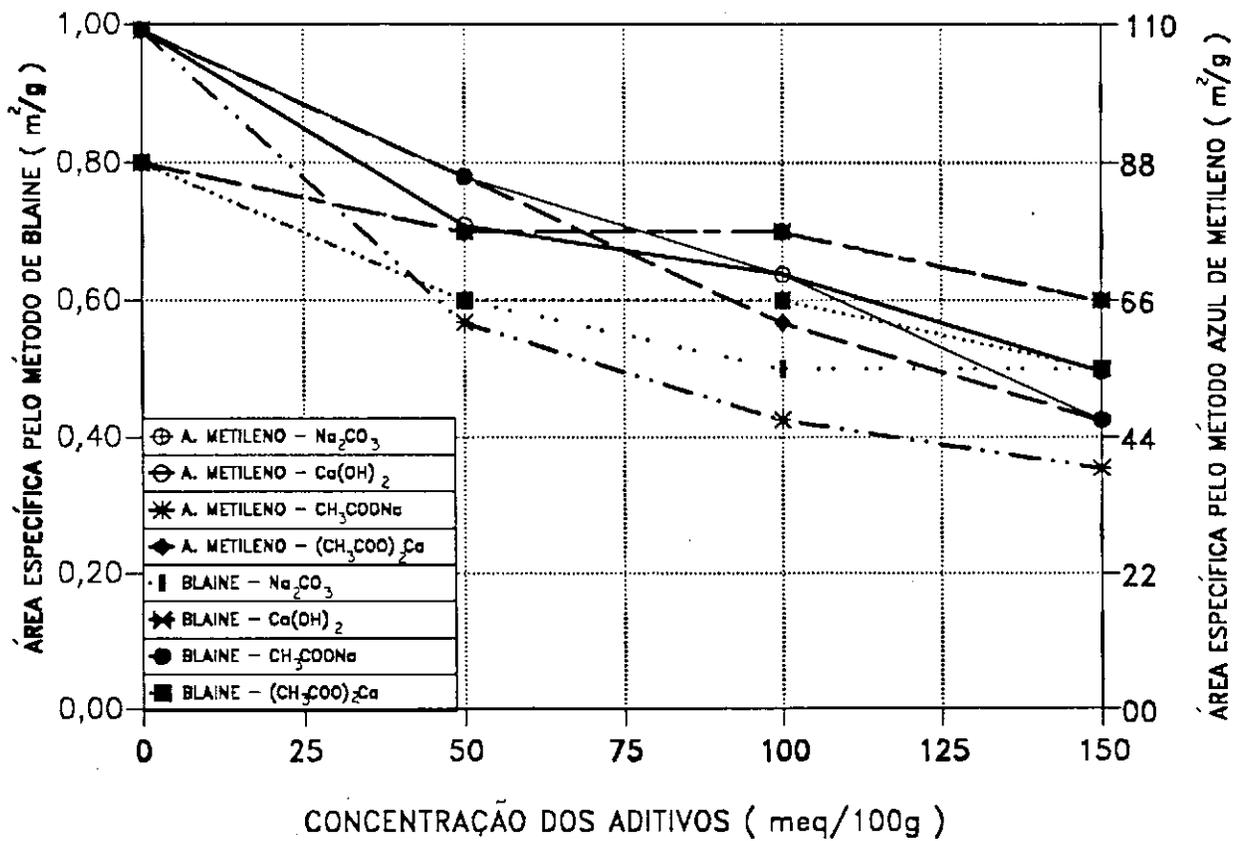


FIGURA 4.5 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA SOCAL TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

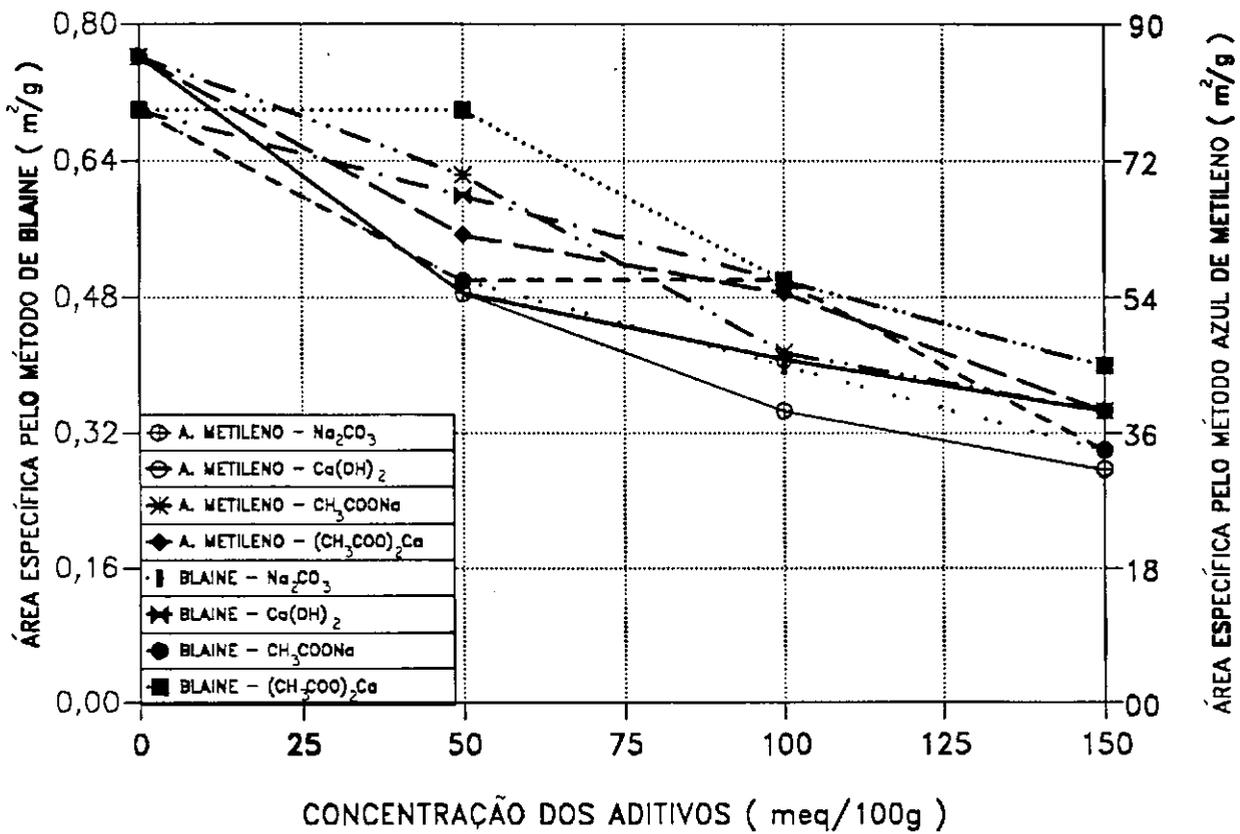


FIGURA 4.6 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA DRESCON TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

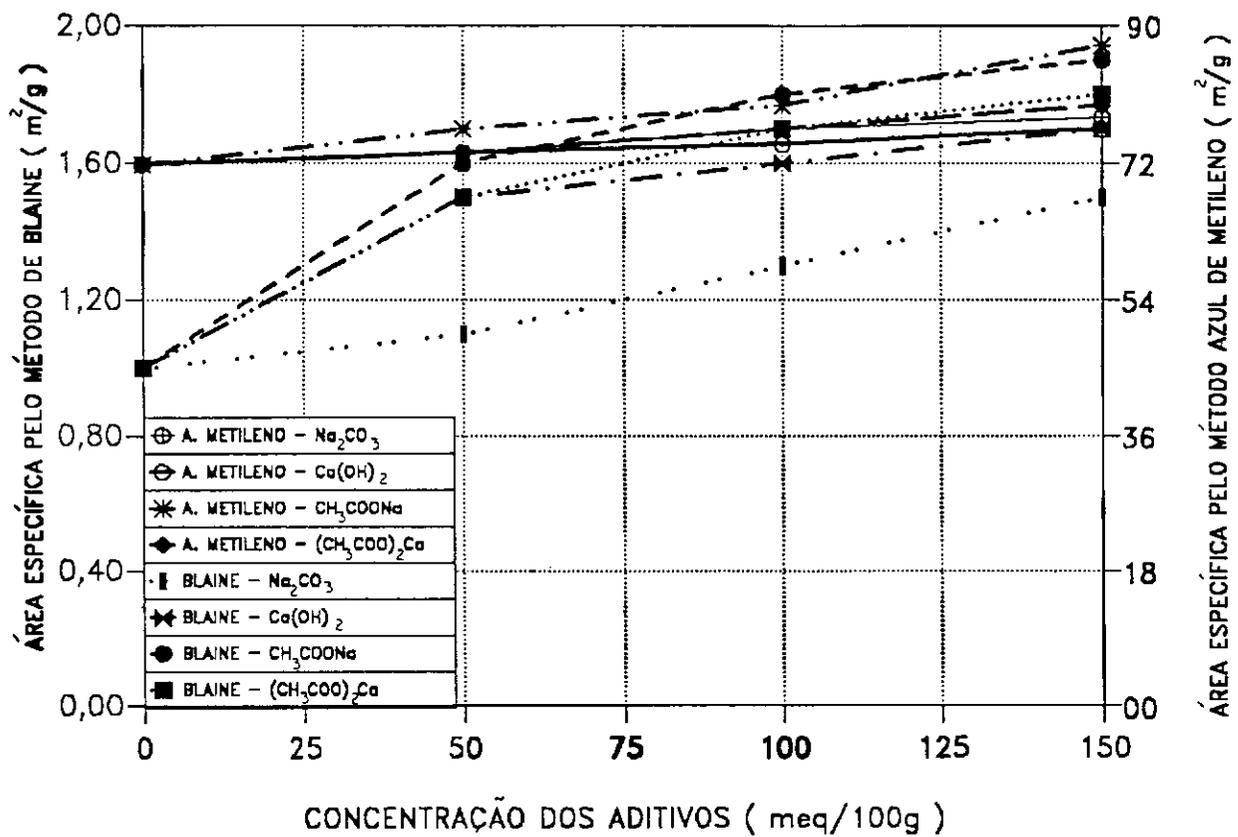


FIGURA 4.7 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA BALL-CLAY NATURAL TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO, DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

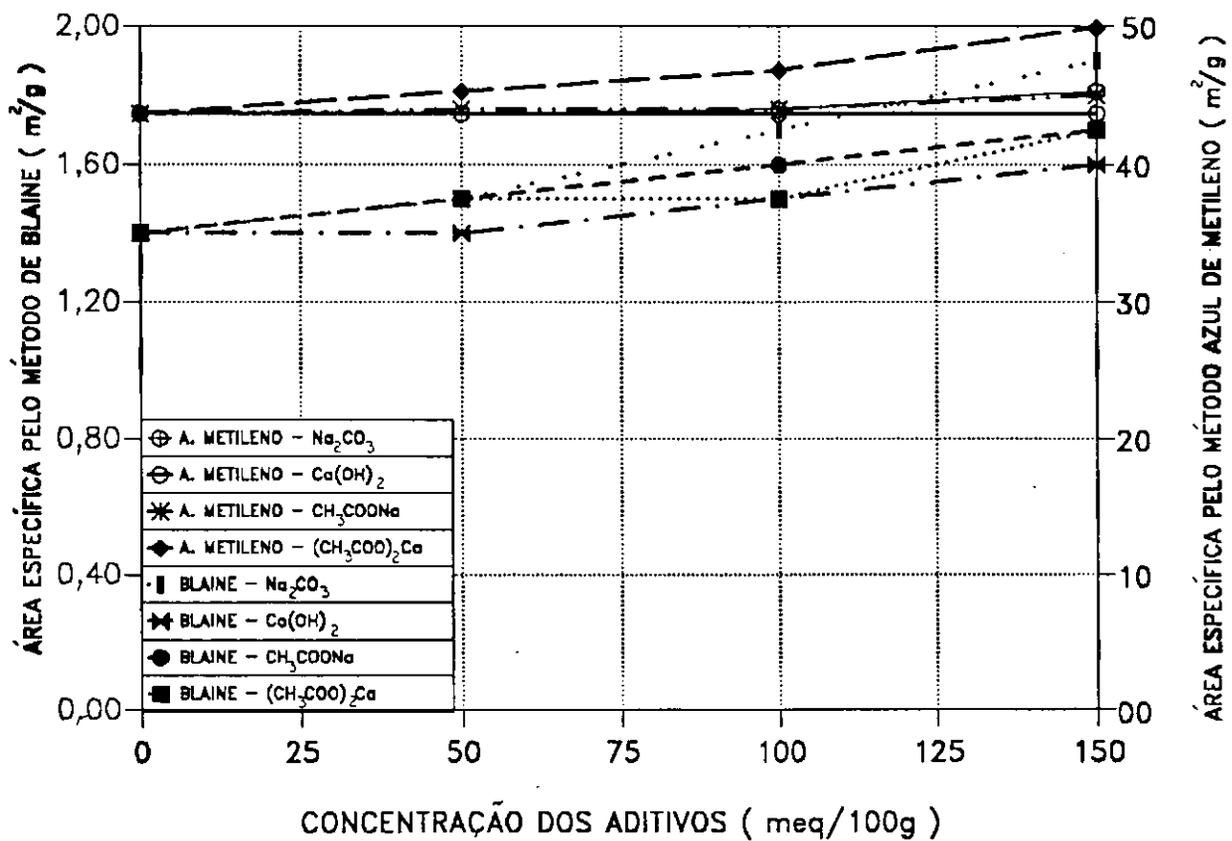


FIGURA 4.8 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DA ARGILA BALL-CLAY INDUSTRIALIZADA TRATADA COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

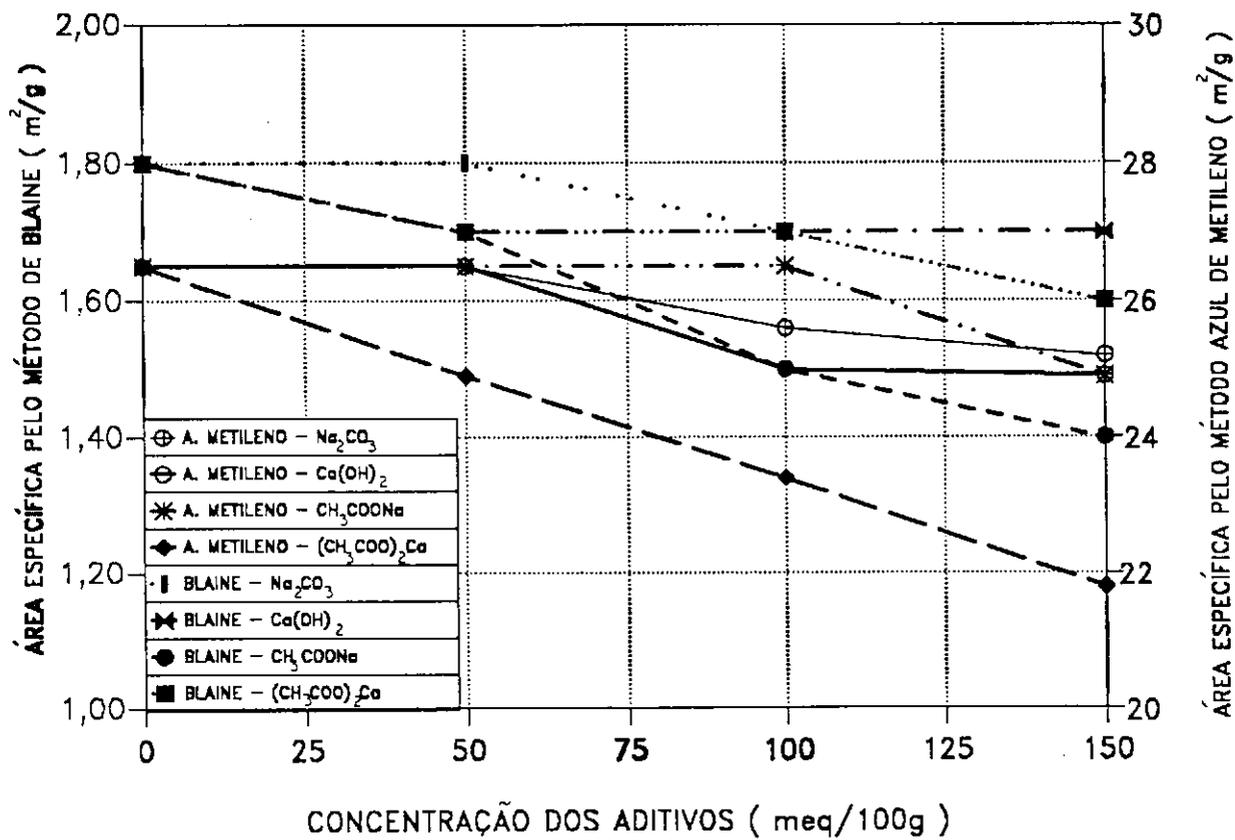


FIGURA 4.9 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DO CAULIM NATURAL TRATADO COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

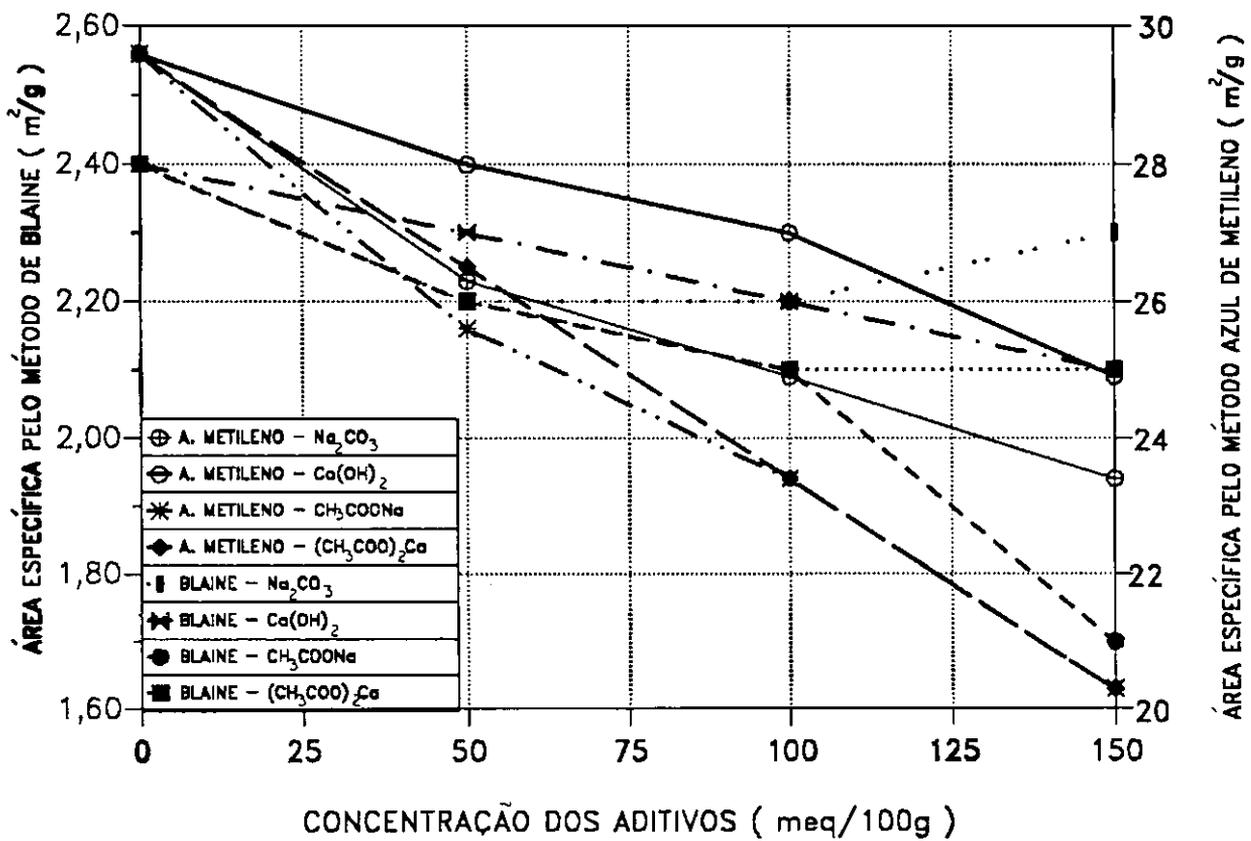


FIGURA 4.10 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DO CAULIM INDUSTRIALIZADO I, TRATADO COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

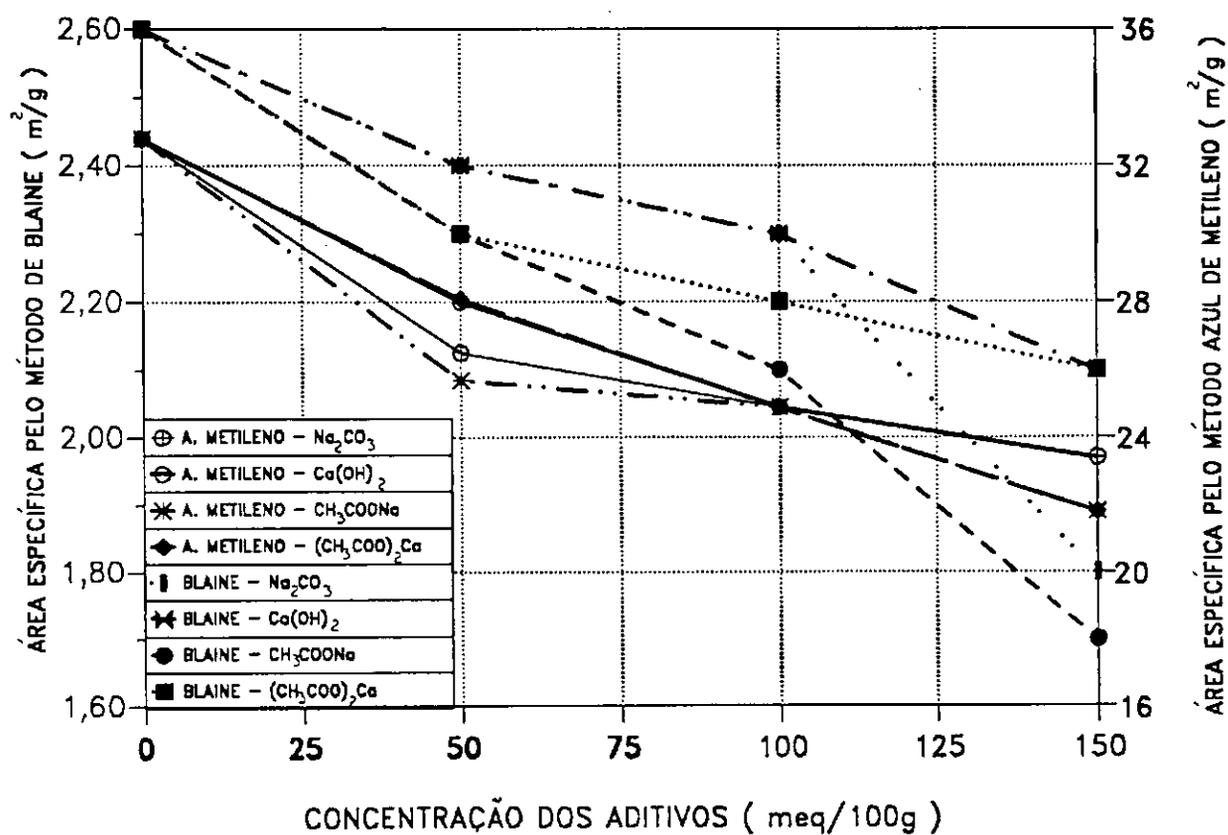


FIGURA 4.11 - ÁREAS ESPECÍFICAS PELOS MÉTODOS DE BLAINE E AZUL DE METILENO DO CAULM INDUSTRIALIZADO II TRATADO COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CARBONATO DE SÓDIO, ACETATO DE CÁLCIO E ACETATO DE SÓDIO.

CONCLUSÕES

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

São determinadas áreas específicas de onze amostras de argilas (seis esmectitas, duas "ball-clays" e três caulins) naturais e industrializadas, provenientes da região Nordeste do Brasil no estado natural e aditivado com 50, 100, 150 meq/100 g de argila seca de hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, acetato de cálcio e acetato de sódio, pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno, visando verificar a influência de aditivos na área específica, podendo-se chegar às conclusões abaixo enumeradas.

5.1 - Área Específica

5.1.1 - Argilas Esmectíticas

— As áreas específicas de argilas esmectíticas; verde, Socal e Drescon pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno, apresentam reduções em função do aumento dos teores dos aditivos.

- As áreas específicas de argilas esmectíticas; bofe, sortida e vermelha apresentam reduções em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção das áreas específicas das esmectitas; bofe, sortida aditivadas com carbonato de sódio pelo método de adsorção de azul de metileno e vermelha aditivada com hidróxido de cálcio, pelo método do permeâmetro de Blaine, que não apresentam reduções.
- As maiores variabilidades ocorrem com o método de adsorção de azul de metileno, sendo as esmectitas; verde, sortida aditivadas com acetato de cálcio, Social aditivada com acetato de sódio, verde e Drescon aditivadas com carbonato de sódio, as que apresentam as maiores reduções de áreas específicas.

5.1.2 - Argilas Plásticas para Cerâmica Branca

- As áreas específicas de argila "ball-clay" natural, pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno, apresentam aumento em função do aumento dos teores dos aditivos.
- As áreas específicas da argila "ball-clay" industrializada apresentam aumento em função do aumento dos teores dos aditivos, com exceção da área específica da argila "ball-clay" aditivada com hidróxido de cálcio, pelo método de adsorção de azul de metileno, que não apresenta variação.
- As maiores variabilidades ocorrem com o método do permeâmetro de Blaine, sendo a argila "ball-clay" natural aditivada com acetato de cálcio e acetato de sódio a que apresenta maior aumento de área específica.

5.1.3 - Caulins

– As áreas específicas dos caulins pelos métodos do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno, apresentam reduções em função do aumento dos teores dos aditivos.

– As áreas específicas apresentam reduções similares pelo método do permeâmetro de Blaine e adsorção de azul de metileno, sendo os caulins industrializados I e II aditivados com acetato de cálcio e acetato de sódio pelo método de adsorção de azul de metileno, caulim industrializado II aditivado com carbonato de sódio e acetato de sódio e caulim industrializado I aditivado com acetato de sódio pelo método do permeâmetro de Blaine os que apresentam maiores reduções de áreas específicas.

De modo geral, podemos concluir que as maiores variabilidades ocorrem com o método de adsorção de azul de metileno, sendo as esmectitas as argilas que apresentam as maiores variações (em termos de redução) de áreas específicas e as "ball-clays" as menores variações (em termos de aumento) em função do aumento dos teores dos aditivos.

O estudo da influência de aditivos sobre a área específica é muito complexo, havendo necessidade de estudos específicos mais completos visando determinar quais os fatores que interferem nos resultados obtidos de forma a se ter uma interpretação fenomenológica mais adequada e melhor justificar comportamentos aparentemente discrepantes.

SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS

Considerando este estudo ainda restrito e, levando em conta a importância do conhecimento da área específica dos materiais, torna-se necessário detalhar alguns tópicos que se apresentam obscuros, por fugirem do escopo desta dissertação, podendo-se, então, destacar as seguintes sugestões:

1 – prosseguir os estudos com área específica, incluindo aditivos e concentrações diferentes, como também tipo de argila e métodos de ensaios diferentes dos utilizados nesta pesquisa;

2 – verificar o comportamento da área específica das argilas estudadas nesta pesquisa, utilizando-se os mesmos tipos de aditivos, concentrações e métodos de ensaios diferentes;

3 – verificar o comportamento da área específica das argilas estudadas nesta pesquisa, utilizando outros tipos de aditivos, mas, as mesmas concentrações e os mesmos métodos de ensaio;

4 – estudar teores de aditivos desde 0 a 50 meq/100 g com intervalo de 10 meq/100 g de argila seca;

5 – estudar a variação do potencial zeta em função dos teores dos aditivos com intuito de conhecer melhor os fenômenos de floculação e defloculação;

6 – realizar estudo mais detalhado, adicionando novos defloculantes às argilas esmectíticas e caulins estudadas nesta pesquisa, visando obter maior conhecimento do efeito dos defloculantes na área específica dessas argilas;

7 – realizar estudo mais detalhado, adicionando novos floculantes às argilas "ball-clays" estudadas nesta pesquisa, visando obter maior conhecimento do efeito dos floculantes na área específica dessas argilas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da Finura de Cimento Portland Mediante Emprego do Aparelho de Permeabilidade ao Ar MB-348, 1966.

_____ Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da Finura do Cimento Portland, Mediante Emprego do Aparelho de Permeabilidade ao Ar NBR-7224, 1984.

ASTM – American Society For Testing and Materials, Standard Test Method for Fineness of Portland Cement by Air Permeability Aparatus C-204, 1982

Angeleri, F.B., Notas de Aulas do Curso de Tecnologia de Cerâmica Branca, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.

Anônimo CO. Volclay, Bull. nº 100, American Colloid CO., Skokie, Illinois, EUA, 1963.

Arcuri Júnior, F., Alguns Métodos de Análise Mecânica de Argilas, Cerâmica, 1 (3), 111 (1955).

Blaine, R.L., A Simplified Air Permeability Fineness Aparatus, ASTM, Bulletin, 1943

Influência de Diversos Aditivos na Área Específica de Argilas Esmectíticas, Cauliniticas e Plásticas para Cerâmica Branca.

Brindley, G.W., Ethylene Glicol and Glicerol Complexes of Smectites and Vermiculites, Clay Minerals 6, 237-259 (1966).

Brosch, C.D. & Souza, R.P., Avaliação de Superfície Específica dos Finos Minérios de Ferro, Instituto de Pesquisa Tecnológicas, IPT, Publicação nº 762, São Paulo, 1965.

Brunauer, S., Emmet, P.H & Teller, R., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J.Amer. Chem. Soc. 60 (309), (1938).

Brunauer, S., The Adsorption of Gases and Vapor, Vol. I, Princeton Univ. Press., Princeton, EUA, 1943.

Bower, C.A. e Gschwend, F.B., Ethylene Glicol Retention of Soils as a Measure of Surface Area, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 16, 342-345 (1952).

Carman, P.C., Fluid Through Granular Beds, Transactions Institute of Chemical Engineers, 1937.

_____, The Determination of the Specific Surface of Powders, Journal of the Society of Chemical Industry, 1939a.

_____, Determination of the Specific Surface of Powders, Journal of the Society of Chemical Industry, 1939b.

Carter, D.L., Helman, M.D. e Gonzales, C.L., Ethylene Glicol Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals Soils, Science 100 (5), 356-360 (1965).

Clark, N.O., Matérias Primas Cerâmicas, Conferência Pronunciada na Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, Fevereiro, 1972.

Chen, T.J. et al., Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros pelo Azul de Metileno e sua Correlação com Algumas propriedades Tecnológicas, Cerâmica, 20 (79), 305-327 (1974).

Conciane, W. e Ferreira, H.C., Determinação da Área Específica da Fração Fina de Solos Lateríticos por Medição Direta, Anais da 23ª Reunião Anual de Pavimentação, Florianópolis, Outubro, 1988.

Cardoso, S.R.F. & Angeleri, F.B., A Influência da Formação de Complexo Coloidal-Matéria Orgânica Reativa e Sulfato sobre as Propriedades de Barbotinas de Sanitários, Cerâmica, 26(126), 105-127 (1980).

Ferreira, H.C., Chen, T.J., Zandonadi, A.R. e Souza Santos, P., Correlações Lineares entre Área Específica de Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), Cerâmica, 18 (71),333 (1972).

_____, Lima, R.C. e Ferreira, A.M., Correlação entre a Área Específica determinada por Diversos Métodos e Parâmetros de Compactação e CBR de Solos Lateríticos do Nordeste do Brasil, *Cerâmica*, 32 (193), 43 (1986).

_____, Santos, P.G.P. e Machado, E.C.C., Estudos Estatísticos através de Regressão Linear Simples e Múltiplas entre Diversos Métodos de Determinação de Área Específica e Propriedades Químicas de Solos do Nordeste do Brasil, *Cerâmica*, 32 (169), 93 (1986).

_____, Ferreira, A.M. e Bezerra, R.C., Estudo Estatístico através de Correlações Lineares e Múltiplas entre Área Específica Determinada por Diversos Métodos e os Componentes Amorfos Sílica, Alumina e Óxido de Ferro de Alguns Solos Lateríticos do Nordeste Brasileiro, *Cerâmica*, 32 (203), 305 (1986).

Gooden, E.L. e Smith, C.M., Measuring Average Particle Diameter of Powders, *Ind. Eng. Anal. Ed.* 12, 479 (1940).

Grim, E.L., Some Applications of Clay Mineralogy, *American Mineral.* 45, 259 (1960).

_____, Clay Mineralogy, *Science*, 135 (3507), 890 (1962).

_____, Clay Mineralogy, 2ª ed. p.185.267, McGraw-Hill, New York 1968.

_____. Propriedades de Argilas, *Cerâmica*, 9(35), 6(1963).

Guedes, L.M.M. e Ferreira, H.C., Determinação da Área Específica da Fração Fina de solos Lateríticos por Adsorção de Moléculas Polares, Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto, 1992.

Hoffman, R.W. e Brindley, G.W., Adsorption of Ethylene Glycol and Glicerol by Montmorillonite, *the American Mineralogist* 46, 451-452 (1961).

Helman, M.D., Carter, D.L. e Gonzales, C.L., The Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Technique for Determining Soil Surface Area, *Soil Science* 100 (6), 409-413 (1965).

Hange, P.T. e Brindley, G.W., Methylene Blue Adsorption by Clay Minerals, Determinations of Surface Area and Cation Exchange Capacities, *Clay and Clay Minerals*, 18, 203 (1970).

Hoffman, V., Bohn, H.P e Gromer, W., Die Abmessungen Der Kristalle Der Tonminerale, I (1965) Apud. Souza Santos P., *Tecnologia de Argilas*, volume 2, p.311, EDUSP, São Paulo, 1975.

Klinefelter, T.A. e Hamlin, H.P., Syllabus of Clay Testing, U.S Bureau, of Mines Bulletin 565, Washington, 1957.

Kinter, E.B. e Diamond, S., Gravimetric Determination of Monolayer Glicerol Complexes of Clay Minerals, in *Clays and Clays Minerals*, Nat. Res. Council. Pub. 566, 318-333 1958.

_____, Pretreatment of Soils and Clays for Measuring External Surface Area by Glycerol Retention, Public. Road 30 (8), 187-191 (1959).

_____. e Diamond, D., Gravimetric Determination of Monolayer Glycol of Clay Minerals, N.A.S., N.R.C. Conference of Clay Minerals, Pub. 566, 318-347 (1968).

Lea, F.M. e Nurse, R.W., The Specific Surface of Fine Powders, Journal at the Society of Chemical Industry, 1939.

Martin, R.T., Ethylene Glycol Retention by Clays, texto para publicação 1959.

Marques, J.C. e Rodrigues, P.P.F., Cimento Portland e outros Materiais em Pó - Determinação da Área Específica, Anais do II Simpósio sobre Normalização de Cimento, Concreto e Agregados, ABNT, 1982.

Machado, E.C.C. e Ferreira, H.C., Influência da Área Específica na Estabilização de Solos Lateríticos com Cal, Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, p.852, Maio, 1987a.

_____, Influência da Área Específica na Estabilização de Solos Lateríticos com Cal, Resultados Preliminares, Anais da 22ª Reunião de Pavimentação, p.243, Maceió, Agosto, 1987b.

Referências Bibliográficas

Nixon, H.L. e Weir, A.H., The Morphology of the Unter-Montmorillonite, (1957a) Apud. Souza Santos, P., Tecnologia de Argilas, volume 2, EDUSP, p.311, São Paulo, 1975.

_____, The Morphology of the Unter-Rupsroth Montmorillonite, Mineral. Mag. 31, 413 (1957b).

Orchiston, H.D., Adsorption of Water Vapor III: Homoionic Montmorillonites at 25° C, Soil Sci. 79, 71-78 (1955).

Phelps, G.W. e Harris, D.L., Specific Surface and Dry Strength by Methylene Blue Adsorption, Amer. Ceram. Soc. Bull, 47 (1146) (1968).

Pedroso, M.A.S., Machado, E.C.C. e Ferreira, H.C., Uso de Redutores de Viscosidade para Correlação de Propriedades Reológicas de Esmectitas Sódicas, Resultados Preliminares do 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Volume II, p.698, Serra Negra, São Paulo, 1989.

Pedroso, M.A.S., Modificações de Propriedades Reológicas de Dispersões de Esmectitas Sódicas, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPB, Campina Grande-Paraíba, 1991.

Ridgen, P.J., The Specific Surface of Powders- A Modification of the Air Permeability Method for Rapid Routine Testing, Journal of the Society of Chemical Industry, 1943.

Sanders, C.A., The Use of Southern Bentonite, Bull. PC-100, American Colloid CO, Skokie, Illinois, EUA, 1965.

Singer, F. e Singer, S., Industrial Ceramics, Chapman e Hall Ltda, Londres, 1971.

Souza Santos, P., Tecnologia de Argilas, Volume II, Edgard Blucher, São Paulo, 1975.

_____, Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. I, Edgard Blucher, São Paulo, 1989.

_____, e Cruz, P.E.N., Áreas Específicas de Algumas Argilas Plásticas Usadas em Cerâmica Branca, Cerâmica, 17 (162) (1971).

Whittaker, H., Effect of Particle Size on Plasticity of Kaolinite, J. Amer. Soc. 22 (1), 16 (1939).

Williams, F.J., Neznayko, M. e Weintritt, D.J., The Effect of Exchangeable Bases on the Colloidal Properties of Bentonite, J.Phys. Chem. 57, 6 (1953).

Worral, W.E., Adsorption of Basic Dyestuffs by Clays, Trans. Brit. Cer. Soc. 57 (4), April, (1958).